

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté des Sciences



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

Atba Wafa

Thème :

Décontamination physico-chimique et électrochimique de composés toxiques dans les urines

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Smara Abdelaziz	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	Cherifi Mouna	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	Hazourli Sabir	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Co-rapporteur
04	Merzouk Belkacem	Prof.	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Examineur
05	Mecibah Wahiba	MCA	Université 20 Août 1955 -Skikda	Examineur
06	Benredjem Zahia	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur

"إزالة التلوث بالتقنيات الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائية للمركبات السامة في البول"

الملخص:

اليوريا، المركب النيتروجيني الرئيسي الناتج عن أيض البروتين، وهي موجودة بكثرة في مياه الصرف الصحي، لا سيما في السوائل الناتجة عن أنظمة الغسيل الكلوي. وتبقى ازالتهما تحديا كبيرا نظرا لذوبانها العالي وتفاعلها الكيميائي المحدود. تهدف هذه الدراسة الى تقييم فعالية تقنيتي التبخير الكهربائي والامتزاز في إزالة اليوريا من السوائل الاصطناعية والحقيقية. حققت عملية التبخير الكهربائي باستخدام أقطاب الزنك، عند الشروط التجريبية المتمثلة في كثافة تيار تبلغ 22 مللي أمبير/سم²، وتركيز أولي لليوريا يبلغ 1,2 غ/لتر، وتركيز كلوريد الصوديوم يبلغ 1,5 غ/لتر، وزمن معالجة 9 دقائق. نسبة إزالة اليوريا بلغ 42% عند درجة حموضة 10 مقارنة ب 30% عند درجة الحموضة الطبيعية للمحلول. في ظل ظروف المعالجة المثالية، بلغت نسبة إزالة اليوريا من سائل الناتج أنظمة غسيل الكلى 27%. بهدف تحسين نسبة إزالة اليوريا، أدى الاستخدام المتكرر لتقنية التبخير الكهربائي (EC-EC) الى زيادة الكفاءة الى 42% عند درجة حموضة طبيعية للمحلول و 56% عند درجة الحموضة 10. وأكدت النمذجة باستخدام معامل التدرج المعزز المطبقة على النتائج التجريبية ($R^2 = 0,9825$; $RMSE = 0,01666$) موثوقية النموذج التنبئي. كشفت التحليلات الكهروكيميائية والهيكليّة للأقطاب الكهربائيّة المستعملة عن تكوين رواسب أكسيد الزنك، في حين أظهرت تحليلات الحمأة الناتجة أنها غنية بالهيدروكسيدات المعدنية، حيث إمكانية استخدامها كمادة مخثرة في عملية تصفية مياه الصرف الصحي عن طريق عملية التبخير/التلييد مما أدى الى انخفاض في العكارة بنسبة 80% و DCO بنسبة 90%. كما قيمت الدراسة ازالة اليوريا عن طريق تقنية الامتزاز باستخدام قشور الفستق المستعملة كمادة خام (PS) والمعدلة بجزيئات ZnO النانوية (CPS). أظهرت الخصائص الفيزيائية والكيميائية (BET, DRX, AT/DSC, FTIR, MEB/EDS, pH PCZ) التأثير الإيجابي من حيث زيادة المساحة السطحية والمسامية ووظائف السطح.. عند جرعة منخفضة (1,4 غ/لتر)، أظهر CPS قدرة امتصاص عالية (تصل الى 835 مغ/غ) وكفاءة بنسبة 96% عند درجة حموضة 2، متفوقة بشكل ملحوظ على PS (240 مغ/غ، 78% عند درجة حموضة 2 عند كتلة قدرها 4 غ/لتر). اتبعت النماذج الحركية والتوازن نماذج الترتيب من الدرجة الثانية، و لانغموير، و دوينين-رادوشكفيتش. من الناحية الحرارية، تعتبر عملية الامتزاز على CPS تلقائية وناشرة للحرارة، على عكس الامتزاز على PS. عند تطبيق الشروط التجريبية المثلى على محلول غسيل الكلى، اثبتت النتائج أن كفاءة امتزاز CPS بلغت 854 مغ/غ، في حين حقق PS كفاءة بنسبة 57% مع قدرة امتزاز تبلغ 185 مغ/غ. تعتبر قشور الفستق بديل صديق للبيئة وفعال من حيث التكلفة والكفاءة لتجديد محلول غسيل الكلى وإزالة السموم البولوية. من حيث كفاءة إزالة اليوريا، تظهر عملية الامتزاز على قشور الفستق المعدلة بجزيئات ZnO النانوية (CPS) تفوقا واضحا ع التبخير الكهربائي، حيث تحقق مردودا يفوق 90% مقابل حد اقصى يبلغ 56% لعملية التبخير الكهربائي (EC-EC).

كلمات مفتاحية: اليوريا، محلول غسيل الكلى، الامتزاز، التبخير الكهربائي، الزنك، قشور الفستق، معامل التدرج المعزز.

« Décontamination physico-chimique et électrochimique de composés toxique dans les urines »

Résumé :

L'urée, principal composé azoté issu du métabolisme protéique, est largement présente dans les eaux usées, en particulier celles provenant des systèmes de dialyse. Son élimination reste un défi majeur en raison de sa forte solubilité et de sa faible réactivité chimique. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité des techniques d'électrocoagulation et d'adsorption pour l'élimination de l'urée des effluents synthétiques et réels. Le procédé d'électrocoagulation en mode bath en utilisant des électrodes de zinc, optimisé avec une densité de courant de 22 mA/cm², une concentration initiale en urée de 1,2 g/L, une teneur en NaCl de 1,5 g/L et un temps de traitement de 9 minutes, a permis d'atteindre un taux d'élimination de 42% à pH 10 contre 30 % à pH naturel de la solution. Dans les conditions optimales du traitement, l'élimination de l'urée d'un dialysat réel a atteint les 27 %. Dans le but d'améliorer les taux d'élimination de l'urée, une combinaison (EC – EC) a permis de monter le taux à 42 % à pH libre et 56 % à pH 10. La modélisation par Gradient Boosting Regressor appliquée sur les résultats expérimentaux obtenus a confirmé la fiabilité du modèle prédictif ($R^2 = 0,9825$; RMSE= 0,01666). Les analyses électrochimiques et structurales des électrodes ont révélé la formation de dépôts d'oxyde de zinc (ZnO), tandis que les boues générées, riches en hydroxydes métalliques, ont montré un potentiel de valorisation comme coagulant dans la coagulation/floculation des eaux résiduaires, avec une réduction de la turbidité de 80 % et de la DCO de 90 %. L'étude a également évalué l'élimination de l'urée via la technique d'adsorption à l'aide de coquilles de pistache brutes (PS) et revêtues de nanoparticules de ZnO (CPS). La caractérisation physico-chimique (BET, DRX, ATG/DSC, IRTF, MEB/EDS, pH PZC) des matériaux adsorbants a mis en évidence l'effet bénéfique du revêtement vis-à-vis l'élimination de l'urée, avec une amélioration notable de la surface spécifique, la porosité et les fonctions de surface. À dose réduite (1,4 g/L), le CPS a montré une capacité d'adsorption élevée (jusqu'à 835 mg/g) et une efficacité de 96 % à pH 2, surpassant largement le PS (240 mg/g, 78 % à pH 2 pour une dose de 4 g/L). Les cinétiques et les isothermes ont suivi les modèles du pseudo-second ordre, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich. Thermodynamiquement, l'adsorption sur CPS est spontanée et exothermique, contrairement à celle sur PS. Appliqués à des dialysats réels, le CPS a confirmé son performance vis-à-vis l'élimination de l'urée (96 %, 854 mg/g), tandis que le PS a atteint un rendement de 57 % avec une capacité d'adsorption de 185 mg/g. Les coquilles de pistaches se révèlent être une alternative écologique, économique et performante pour la régénération du dialysat et l'élimination des toxines urinaires. En termes d'efficacité d'élimination de l'urée, l'adsorption sur coquilles de pistache revêtues de ZnO se révèle nettement supérieure à l'électrocoagulation, atteignant des rendements supérieurs à 90 % contre un maximum de 56 % pour l'EC-EC.

Mots clés : Urée, Dialysat, Adsorption, Electrocoagulation, Zinc, les coquilles de pistache, Gradient Boosting Regressor.

« Physico-chemical and electrochemical decontamination of toxic compounds in urine »

Abstract :

Urea, the main nitrogenous compound resulting from protein metabolism, is widely present in wastewater, particularly from dialysis systems. Its removal remains a major challenge due to its high solubility and low chemical reactivity. This study aims to evaluate the effectiveness of electrocoagulation and adsorption techniques for the elimination of urea from both synthetic and real effluents. The batch-mode electrocoagulation process using zinc electrodes, optimized with a current density of 22 mA/cm², an initial urea concentration of 1.2 g/L, NaCl content of 1.5 g/L, and a treatment time of 9 minutes, achieved a removal rate of 42% at pH 10 compared to 30% at the natural pH of the solution. Under optimal treatment conditions, urea removal from real dialysate reached 27%. To improve removal rates, a combined electrocoagulation setup (EC – EC) increased the efficiency to 42% at free pH and 56% at pH 10. Modeling with the Gradient Boosting Regressor applied to the experimental results confirmed the reliability of the predictive model ($R^2 = 0.9825$; RMSE = 0.01666). Electrochemical and structural analyses of the electrodes revealed the formation of zinc oxide (ZnO) deposits, while the generated sludge, rich in metal hydroxides, showed potential for reuse as a coagulant in wastewater coagulation/flocculation, achieving an 80% reduction in turbidity and 90% reduction in COD. The study also assessed urea removal via adsorption using raw pistachio shells (PS) and shells coated with ZnO nanoparticles (CPS). Physicochemical characterization (BET, XRD, TGA/DSC, FTIR, SEM/EDS, pH PZC) highlighted the beneficial effect of the adsorbent coating toward urea removal, with notable improvements in specific surface area, porosity, functions surface. At a reduced dose (1.4 g/L), CPS exhibited high adsorption capacity (up to 835 mg/g) and 96% efficiency at pH 2, significantly outperforming PS (240 mg/g, 78% at pH 2 for a dose of 4 g/L). Kinetic and isotherm studies followed the pseudo-second-order, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich models. Thermodynamically, adsorption on CPS is spontaneous and exothermic, unlike that on PS. When applied to real dialysates, CPS confirmed its performance in urea removal (96%, 854 mg/g), while PS achieved a yield of 57% with an adsorption capacity of 185 mg/g. The pistachio shells thus emerge as an eco-friendly, cost-effective, and efficient alternative for dialysate regeneration and urinary toxin removal. In terms of urea removal efficiency, adsorption onto ZnO-coated pistachio shells proves to be clearly superior to electrocoagulation, achieving yields above 90% compared to a maximum of 56% for EC.

Key words: Urea, Dialysate, Adsorption, Electrocoagulation, Zinc, Pistachio Shells, Gradient Boosting Regressor.

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال الله تعالى: «لئن شكرتم لأزيدنكم» الآية 7 من سورة إبراهيم

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبذكره تيسر الطاعات، وبشكره تنزل الرحمات ويضاعف الأجر والحسنات. والصلاة والسلام على سيدنا محمد خير الأنام وحيب الرحمن وشفيع الخلائق، وشمس الهدى ونبي الرحمة، بعثه الله رحمة للعالمين ومعلما، وأمر الخلق كافة بالاعتداء به وانتهاج سنته، وعلى آله وأصحابه وعلى من سار على دربهم واقتفى .

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'Université Badji Mokhtar – Annaba, sous la direction de Madame la **Professeure Cherifi Mouna** et du **Professeur Hazourli Sabir**.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, **Professeure Cherifi Mouna**, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité et sa vision scientifique. Son exigence et sa confiance ont été déterminantes dans le développement de mes compétences et l'affinement de mes idées.

Mes remerciements vont également à mon co-encadrant, **Professeur Hazourli Sabir**, pour son accompagnement méthodologique, ses conseils scientifiques et techniques avisés et sa contribution précieuse à la qualité de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le **Professeur Smara Abdelaziz**, de l'Université Badji Mokhtar – Annaba, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse de doctorat.

Je remercie chaleureusement les membres du jury, Monsieur **Merzouk Belkacem**, **Professeur** à l'Université Mohamed Boudiaf – M'sila, et Madame **Mecibah Wahiba**, **Maître de conférences** à l'Université 20 Août 1955 – Skikda, pour avoir accepté d'évaluer et d'examiner ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame **Benredjem Zahia**, **professeure et directrice** du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels

(LTEVDI) à l'Université Badji Mokhtar – Annaba, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de l'examiner.

Mes pensées reconnaissantes vont à toute l'équipe du **Laboratoire de Traitement des Eaux et de Valorisation des Déchets Industriels**, et en particulier à l'ingénieure **Chouikhi Hanen**, pour leur aide, leur esprit collaboratif et leur soutien technique tout au long de la réalisation de la partie expérimentale de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au **Professeur Tahar SEHILI**, enseignant à l'Université Frères Mentouri de Constantine, ainsi qu'à sa doctorante **Belahlou Khalida**, pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de leur groupe de recherche et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à l'apprentissage de la technique HPLC.

Je remercie également Madame **Abderrahmane Sihem**, **professeure et directrice** du laboratoire d'Ingénierie des Surfaces (L.I.S) à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, ainsi que la doctorante **Moussaoui Kamilia**, pour leur précieuse collaboration.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du **Centre de Recherche sur les Technologies Industrielles (CRTI)- Unité de recherche en Mines et Métallurgie – URMM (Annaba)**, pour m'avoir accueilli au sein de leur structure et pour m'avoir offert les moyens techniques indispensables à la réalisation d'une partie de ma thèse.

Je tiens également à remercier la **Docteure Amel Boulmaiz**, chercheuse au Laboratoire de Biochimie Appliquée et de Microbiologie de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour sa précieuse collaboration dans la réalisation de la partie dédiée à l'intelligence artificielle.

Je n'oublie pas l'ensemble du personnel administratif, ainsi que les ingénieurs du **Département de Chimie** de l'Université Badji Mokhtar – Annaba, qui n'ont épargné aucun effort pour me donner de l'aide que j'avais besoin tout au long de mon parcours doctoral.

Je tiens à remercier Monsieur **Magharbi Badreddine** pour son soutien constant, ses encouragements sincères et ses conseils avisés qui m'ont accompagnée tout au long de ce parcours. Sa confiance renouvelée jour après jour, ainsi que sa présence bienveillante, ont représenté pour moi un appui fondamental, tant sur le plan humain qu'intellectuel, dans la construction de mon chemin et de mes accomplissements.

Je tiens à remercier *mes chers parents, Atba Fethi et Rabia Noura*, pour leurs sacrifices constants, leurs conseils éclairés et la confiance qu'ils m'ont toujours accordée. Leur présence rassurante et leur soutien indéfectible ont été les fondations de ma persévérance et de mes réussites.

Je tiens également à remercier *toute ma famille*, en particulier *ma grand-mère, mes sœurs, mes nièces et mes neveux*, pour leurs encouragements tout au long de ce parcours. J'exprime aussi ma profonde gratitude à *toutes les personnes* qui ont contribué, de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles et abréviations	
Introduction générale	1

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre I : La pollution de l'eau par des composés urinaires et types de traitements

I.1 Introduction	4
I.2 Eaux usées, définition et origines	4
I.2.1 Les eaux usées domestiques	5
I.2.2 Les eaux usées industrielles	5
I.2.3 Les eaux usées urbaines	6
I.2.4 Classification des principaux polluants	6
I.2.4.1 Matière organique et/ou minérale	6
I.2.4.2 Matière soluble et/ou insoluble	6
I.2.4.3 Matières toxiques	7
I.2.4.4 Matière inerte et/ou vivante	7
I.3 Composants urinaires	7
I.3.1 Définition de l'urine	7
I.3.2 L'appareil urinaire	7
I.3.3 Caractères physico-chimiques de l'urine	8
I.3.4 Constitution physiologique de l'urine	9
I.3.5 Devenir des urines	10
I.3.6 Urine humaine en agriculture	11
I.4 L'Urée	11
I.4.1 Historique sur la découverte de l'urée	11
I.4.2 Définition de l'urée	12
I.4.2.1 Urée Naturelle	12
I.4.2.2 Urée Synthétique	12
I.4.3 Propriétés physico-chimiques	13
I.4.4 Cycle de l'urée	13
I.4.5 L'utilisation de l'urée	14

I.4.5.1 Cosmétique/ Dermatologie	15
I.4.5.2 Agriculture	15
I.4.5.3 Les piles à combustibles / Source d'énergie pour l'hydrogène	15
I.4.5.4 Industrie chimique : résine urée-formaldéhyde	16
I.4.5.5 Alimentation Animale	16
I.4.5.6 Biochimie	17
I.4.6 Méthodologie analytique de dosage de l'urée	17
I.4.6.1 Méthode spectro- colorimétrique	18
I.4.6.2 Méthode enzymatique : réaction de Berthelot	18
I.4.6.3 Méthode chromatographie	19
I.4.6.4 Les biocapteurs	19
I.4.7 Devenir de l'urée dans l'environnement	20
I.4.8 Toxicité de l'urée	21
I.5 Traitement de l'urée	21
I.5.1 Traitement biologique	21
I.5.2 Traitement physico- chimique	22
I.5.2.1 Procédés membranaires	22
I.5.2.2 Coagulation- floculation	23
I.5.2.3 Adsorption	23
I.5.3 Les procédés d'oxydations avancée (POA)	24
I.5.4 Traitement électrochimique : Electrocoagulation	24
I.6 Conclusion	25
Chapitre II : L'électrocoagulation	
II.1 Introduction	26
II.2 Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation	26
II.3 Définition	27
II.4 Principe du procédé d'EC	27
II.5 Réactions électrochimiques aux électrodes	28
II.6 Conception et différents modes de connexion des électrodes	29
II.7 Différents modes de circulation	30
II.8 Paramètres influençant le procédé d'EC	31
II.9 Principales lois d'électrolyse	35
II.10 Chimie du zinc et de l'aluminium	40

II.11 Avantages et inconvénients du procédé d'EC	45
II.12 Conclusion	47
Chapitre III : L'adsorption	
III.1 Introduction	48
III.2 Définition de l'adsorption	48
III.3 Type d'adsorption	49
III.3.1 Physisorption	49
III.3.2 Chimisorption	50
III.4 Mécanisme d'adsorption	50
III.5 Les matériaux Adsorbants	51
III.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption	54
III.7 Modélisation de l'adsorption	56
III.7.1 Cinétique d'adsorption	56
III.7.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	56
III.7.1.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre	57
III.7.1.3 Modèle d'Elovich	57
III.7.1.4 Modèle de la diffusion intra particule	57
III.7.1.5 Modèle de Bangham	58
III.7.1.6 Modèle de Boyd	58
III.7.2 Isothermes d'adsorption	59
III.7.2.1 Classification des isothermes d'adsorption	59
III.7.2.1.1 Classification de Brunauer, Emmett et Teller	59
III.7.2.1.2 Classification de Giles	61
III.7.2.2 Les modèles d'isotherme d'adsorption	62
III.7.2.2.1 Isotherme de Langmuir	62
III.7.2.2.2 Isotherme de Freundlich	64
III.7.2.2.3 Isotherme de Dubinin-Radushkevich	64
III.8 Etude thermodynamique de l'adsorption	65
III.9 Conclusion	66
Références bibliographiques	67

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV : Matériels et Méthodes d'analyses

IV.1. Introduction	89
IV.2 Réactifs, préparation des solutions et techniques analytiques de l'urée	89
IV.2.1 Réactifs utilisés	89
IV.2.2 Urée synthétique et réelle traitées	90
IV.2.3 Techniques analytiques de l'urée	90
IV.2.3.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	90
IV.2.3.2 La chromatographie liquide à haute performance	92
IV.2.3.3 Méthode enzymatique : réaction de Berthelot	94
IV.3 Traitement de l'urée par électrocoagulation	96
IV.3.1 Présentation du dispositif expérimental	96
IV.3.2 Déroulement des essais d'électrocoagulation	96
IV.3.3 Etude électrochimique	97
IV.4 Traitement de l'urée par la coagulation- floculation	98
IV.4.1 Présentation du dispositif expérimental	98
IV.4.2 Déroulement des essais de coagulation- floculation	99
IV.5 Traitement de l'urée par la technique adsorption	100
IV.5.1 Choix de l'adsorbant : les coquilles de pistaches	100
IV.5.2 Préparation des coquilles de pistaches	100
IV.5.3 Modification des coquilles de pistaches	101
IV.5.4 Techniques de caractérisation du biomatériau et des boues formées en EC	102
IV.5.4.1 Diffraction des rayons X	102
IV.5.4.2 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	102
IV.5.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	103
IV.5.4.4 La thermogravimétrie (ATG/DSC)	104
IV.5.4.5 Mesures de la surface spécifique (BET)	105
IV.5.4.6 Spectromètre à Fluorescence X (FRX)	105
IV.5.4.7 Points de zéro charge (pH_{pcz})	106
IV.5.5 Présentation du dispositif expérimental d'adsorption	106
IV.5.6 Déroulement des essais d'adsorption	107
IV.6 Analyse d'Apprentissage Automatique	108

IV.6.1	Évaluation des performances du modèle	108
IV.6.2	Évaluation du modèle	109
Chapitre V : Traitement de l'urée par l'électrocoagulation		
V.1	Introduction	110
V.2	Élimination de l'urée d'un effluent synthétique par électrocoagulation	110
V.2.1	Effets de la densité du courant	110
V.2.2	Effets de la concentration initiale de l'urée et du temps d'électrolyse	114
V.2.3	Effet du pH initial	118
V.2.4	Effet de la concentration en électrolytes	120
V.2.5	Effet de la distance inter- électrode	123
V.2.6	Effet de la température	125
V.2.7	L'analyse du cycle de vie	129
V.2.7.1	L'effet du pH	129
V.2.7.2	L'effet de la nature de la cathode	131
V.3	Élimination de l'urée par coagulation-floculation	135
V.3.1	Élimination de l'urée par la combinaison : Electrocoagulation/ Coagulation chimique	136
V.4	Élimination de l'urée d'un effluent réel par EC	138
V.5	Modélisation des résultats de l'EC par le modèle de régression Gradient Boosting	141
V.5.1	Pourquoi modéliser le courant de la cellule EC ?	141
V.5.2	Méthodologie de modélisation	141
V.5.3	Optimisation et validation du modèle	142
V.6	Les paramètres de la corrosion électrochimique	146
V.6.1	Polarisation potentiodynamique PDP	146
V.6.2	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	149
V.6.3	Voltampérométrie cyclique (CV)	152
V.7	Caractérisation des électrodes et de la boue produite après électrocoagulation	155
V.7.1	Caractérisation des électrodes	155
V.7.1.1	Spectromètre à Fluorescence X (FRX)	155
V.7.1.2	Diffraction des rayons X	155
V.7.1.3	Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	156

V.7.2	Caractérisation de la boue d'électrocoagulation	158
V.7.2.1	Diffraction des rayons X	159
V.7.2.2	Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	159
V.7.2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	161
V.8	Description du mécanisme mis en jeu	162
V.9	Etude comparative des résultats d'électrocoagulation obtenus	164
V.10	Approche circulaire : valorisation des boues d'EC dans le traitement des effluents	167
V.11	Conclusion	170
Chapitre VI : Traitement de l'urée par l'Adsorption		
VI.1	Introduction	171
VI.2	Caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants brute « PS » et modifié « CPS »	172
VI.2.1	La diffraction de rayon X (DRX)	173
VI.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	173
VI.2.3	Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	174
VI.2.4	Mesures de la surface spécifique (BET)	177
VI.2.5	Points de zéro charge (pH_{pcz})	179
VI.2.6	La thermogravimétrie (ATG/DSC)	180
VI.3	Elimination de l'urée sur les adsorbants brute « PS » et modifié « CPS » d'un effluent synthétique	181
VI.3.1	Effet de la dose d'adsorbant	181
VI.3.2	Effet de la concentration initiale et du temps de contact	183
VI.3.3	Effet du pH initial de la solution	186
VI.3.4	Effet de la température	188
VI.3.5	Etude de la cinétique d'adsorption	190
VI.3.6	Etude des isothermes d'adsorption	193
VI.3.7	Etude thermodynamique	196
VI.4	Elimination de l'urée sur les adsorbants PS et CPS d'un effluent réel	198
VI.5	Caractérisation physico-chimique des matériaux « PS et CPS » après l'adsorption de l'urée	200
VI.4.1	La diffraction de rayon X (DRX)	201

VI.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	202
VI.4.3 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	202
VI.6 Proposition du mécanisme d'adsorption de l'urée	206
VI.7 Comparaison des résultats d'adsorption de l'urée avec des études antérieurs	207
VI.8 Conclusion	209
Conclusion générale	210
Références bibliographiques	215

Liste des Figures

N°	Titres	Pages
Figure I.1 :	La composition de l'urine humaine en utilisant le rapport de masse du composant d'urine par rapport à la masse totale de 1,5 L d'urine.	9
Figure I.2 :	La structure chimique de l'urée	13
Figure I.3 :	Le cycle de l'urée et les voies associées.	14
Figure II.1 :	Schéma du principe de l'électrocoagulation	28
Figure II.2 :	Disposition des électrodes dans les cellules d'électrocoagulation (MP-P) Mode parallèle monopolaire (MP-S) Mode série monopolaire (BP-S) Mode série bipolaire	30
Figure II.3 :	Décomposition de la tension de cellule électrochimique	38
Figure II.4 :	Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes)	41
Figure II.5 :	Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium	42
Figure II.6 :	Diagramme de prédominance des espèces du zinc en fonction du pH	44
Figure II.7 :	Diagramme de Pourbaix du zinc	45
Figure III.1 :	Différences de principe entre l'adsorption et l'absorption	48
Figure III.2 :	Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique	49
Figure III.3 :	Schéma des étapes de transfère de l'adsorbant au sein de l'adsorbant	51
Figure III.4 :	Classification des isothermes selon Brunauer	60
Figure III.5 :	Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Giles	61
Figure III.6 :	Six classifications de l'adsorption ont été proposées par Langmuir en 1918	63
Figure IV.1:	Prélèvement de l'Échantillon d'Urée Réelle « Dialysat Souillé »	90
Figure IV.2 :	Spectre d'absorption dans l'UV de l'urée synthétique	91
Figure IV.3 :	Courbe d'étalonnage de l'urée dans l'UV	92
Figure IV.4 :	Photo de l'appareillage (HPLC) utilisé	93
Figure IV.5 :	Chromatogramme (HPLC) d'une solution de l'urée	93
Figure IV.6:	Courbe d'étalonnage de l'urée en HPLC	94
Figure IV.7:	Spectre d'absorption de l'urée synthétique	95
Figure IV.8:	Courbe d'étalonnage de l'urée par la méthode enzymatique	96
Figure IV.9:	a) Dispositif expérimental de (EC), b) les électrodes planes	96
Figure IV.10:	Photographie du potentiostat/galvanostat type AUTOLAB	98
Figure IV.11:	Photo du dispositif du Jart-Test utilisé (Velp-Scientifica C6F)	99
Figure IV.12:	Préparation des coquilles de pistache	101
Figure IV.13:	Préparation des coquilles de pistache modifiées (CPS)	101
Figure IV.14:	Appareil utilisée pour la mesure DRX. (Rigaku-Ultima IV)	102
Figure IV.15:	Microscope électronique à balayage couplé à l'EDS	103
Figure IV.16:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	104
Figure IV.17:	Analyseur thermique simultané (ATG / DSC)	104
Figure IV.18:	Photo de l'appareillage BET utilisé	105
Figure IV.19:	Photo du spectromètre à Fluorescence X	106
Figure IV.20:	Dispositif expérimental d'adsorption	107
Figure IV.21:	Architecture d'un modèle de régression par Boosting d'arbres	109
Figure V.1 :	Effet de la densité de courant sur l'élimination de l'urée	112
Figure V.2 :	Effet de la concentration initiale et du temps de traitement sur l'élimination de l'urée	115
Figure V.3 :	Etude cinétique de l'élimination de l'urée :	117

	a) pseudo-première ordre. b) pseudo- seconde ordre	
Figure V.4 :	Effet du pH initial sur l'élimination de l'urée	119
Figure V.5 :	Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination de l'urée	121
Figure V.6 :	Effet de la distance inter- électrodes sur l'élimination de l'urée	124
Figure V.7 :	Effet de la température sur l'élimination de l'urée	126
Figure V.8 :	Etude thermodynamique	128
Figure V.9 :	Effet du cycle d'EC sur l'élimination de l'urée en fonction de pH	130
Figure V.10 :	Effet de la nature des électrodes sur l'élimination de l'urée par EC	133
Figure V.11 :	Effet du cycle d'EC sur l'élimination de l'urée en fonction de la nature de cathode	133
Figure V.12 :	Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de l'urée	136
Figure V.13 :	Effet des combinaisons EC-CC et CC-EC sur l'élimination de l'urée	137
Figure V.14 :	Elimination de l'urée d'un effluent réel « dialysat »	139
Figure V.15 :	Graphique de régression : a/ Données de test ; b/ Données complètes (Entraînement + Test)	143
Figure V.16 :	Graphique de la Distance de Cook	144
Figure V.17 :	Graphique des Résidus vs Leverage dans le modèle sélectionné	144
Figure V.18 :	Courbe de Perte	145
Figure V.19 :	Courbes de Tafel de l'électrocoagulation du Zn dans différentes conditions : (a) effet de la concentration de NaCl, (b) effet du pH et (c) effet de la concentration de l'urée	148
Figure V.20 :	Tracés de Nyquist du Zn après 90 min d'immersion en (a) effet de la concentration d'électrolyte, (b) effet du pH, et (c) effet de la concentration de l'urée, (d) fitting et (e) Circuit électrique équivalent (CEE)	151
Figure V.21 :	CV du Zn après 90 min d'immersion en (a) effet de la concentration d'électrolyte, (b) effet du pH, et (c) effet de la concentration de l'urée	154
Figure V.22 :	Spectres DRX des électrodes de zinc avant et après le traitement par EC	156
Figure V.23 :	MEB des électrodes de zinc avant et après le traitement par électrocoagulation	157
Figure V.24 :	EDS des électrodes de zinc avant et après le traitement par électrocoagulation	158
Figure V.25 :	Spectres XRD des boues produites par EC	159
Figure V.26 :	MEB/EDS des boues d'électrocoagulation	161
Figure V.27 :	Spectre FTIR des boues d'électrocoagulation	162
Figure V.28 :	Mécanismes d'électrocoagulation proposés pour l'urée	163
Figure V.29 :	Représentation schématique des mécanismes d'EC en solution aqueuse lors de l'élimination de l'urée	164
Figure V.30 :	Effet de la turbidité initiale sur la valorisation de la boue d'électrocoagulation dans le traitement des eaux résiduaires	168
Figure V.31 :	MEB/EDS de BE et de BC	169
Figure VI.1 :	Diagramme de diffraction des rayons X du PS et CPS	172
Figure VI.2 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de PS et CPS	174
Figure VI.3 :	Caractérisation morphologique et élémentaire des adsorbants PS et CPS par MEB-EDS	176
Figure VI.4 :	(a) Isothermes d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour PS et CPS	179
Figure VI.5 :	pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants testés	180
Figure VI.6 :	Courbes de l'analyse thermique de PS et CPS	181

Figure VI.7 :	Effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS	183
Figure VI.8 :	Effet du temps de traitement sur l'élimination de l'urée par PS et CPS	184
Figure VI.9 :	Effet de la concentration initiale de l'urée sur son élimination par : a) PS et b) CPS	186
Figure VI.10 :	Effet du pH sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS	188
Figure VI.11 :	Effet de la température sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS	189
Figure VI.12 :	Étude cinétique de l'adsorption de l'urée sur PS et CPS	192
Figure VI.13 :	Modèles isothermes pour l'adsorption de l'urée sur PS et CPS	195
Figure VI.14 :	Étude thermodynamique de l'adsorption de l'urée sur PS et CPS	198
Figure VI.15 :	Élimination de l'urée d'un effluent réel « dialysat »	199
Figure VI.16 :	Diagrammes de diffraction des rayons X de (a) PS et (b) CPS avant et après adsorption de l'urée	201
Figure VI.17 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de (a) PS et (b) CPS avant et après adsorption de l'urée	202
Figure VI.18 :	Caractérisation morphologique du PS (a–b) et du CPS (c–d), avant et après adsorption de l'urée, par MEB	204
Figure VI.19 :	Caractérisation élémentaire par EDS du PS (a–b) et du CPS (c–d), avant et après adsorption de l'urée	205

Liste des Tableaux

N°	Titres	Pages
Tableau I.1 :	Gammes physiologiques de composés sélectionnés dans l'urine humaine.	10
Tableau III.1 :	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	50
Tableau III.2 :	Principaux matériaux commerciaux, conventionnels et émergents pour l'élimination des contaminants par des procédés d'adsorption	53
Tableau IV.1 :	Quelques caractéristiques des réactifs chimiques utilisés	89
Tableau IV.2 :	Quelques caractéristiques de l'effluent réel à traiter	90
Tableau IV.3 :	Conditions analytiques appliquées lors des analyses par HPLC	93
Tableau IV.4 :	Représentations mathématiques des indices statistiques	109
Tableau V.1 :	Effets de la densité du courant sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	113
Tableau V.2 :	Effets de la concentration initiale sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	116
Tableau V.3 :	Les paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-seconde ordre	117
Tableau V.4 :	Effets du pH initial sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	120
Tableau V.5 :	Effets de la concentration du NaCl sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	122
Tableau V.6 :	Effets de la distance inter-électrode sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	125
Tableau V.7 :	Effets de la température sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	127
Tableau V.8 :	Les paramètres thermodynamiques	128
Tableau V.9 :	Effets du cycle EC sur les variables et les caractéristiques d'EC	131
Tableau V.10 :	Effets du cycle EC avec Zn/Al sur les variables et les caractéristiques d'EC	134
Tableau V.11 :	Effets de la combinaison EC-CC et CC-EC sur les variables d'EC	138
Tableau V.12 :	Effets de l'élimination de l'urée d'un effluent réel sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation	140
Tableau V.13 :	Caractéristiques du modèle GBR développé	142
Tableau V.14 :	Paramètres de Tafel de l'électrocoagulation du Zn dans différentes conditions	149
Tableau V.15 :	Paramètres de Nyquist du Zn dans différentes conditions	152
Tableau V.16 :	Composition chimique des échantillons Zinc par FRX	155
Tableau V.17 :	Efficacités d'élimination de l'urée par EC dans la littérature	166
Tableau VI.1 :	Les pics de diffractions, les plans cristallins et les distances inter-réticulaires	173
Tableau VI.2 :	Synthèse des caractéristiques texturales et adsorptives de PS et CPS	177
Tableau VI.3 :	Paramètres dérivés des modèles cinétiques	192
Tableau VI.4 :	Paramètres dérivés des modèles isothermes	193
Tableau VI.5 :	Paramètres dérivés de l'étude thermodynamique	198
Tableau VI.6 :	Efficacités d'élimination et capacités d'adsorption de l'urée dans la littérature	207

Liste des symboles et abréviations

4-DMAB : 4-diméthylaminobenzaldéhyde
AC : alternatif pulsé
ARG1 : arginase 1
ARALAR2 : transporteur aspartate/glutamate
ASL : Argininosuccinate Lyase
ASS : Argininosuccinate Synthase
ATG : Analyse Thermogravimétrique
ATP : Adénosine Triphosphate
BET : Brunauer-Emmett-Teller
BP-S : Bipolaire en série
 B_t : constante cinétique de byod au temps t.
CAG : Charbon actif en grains
CE : Conformité Européenne
 C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L)
 C_i : Concentration initiale (mg/L)
CPS : Les coquilles de pistaches modifiées
CPS1 : Carbamylphosphate Synthétase 1
DC : Courant continu
DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage
DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène à 5 jours
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DRX : Diffraction des rayons X
DUFC : La pile à combustible directe urée/urine
 E_{App} : Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse
EC: Electrocoagulation
ECS : Electrode de référence en calomel saturé
EDS : Spectrométrie de rayons à dispersion d'énergie
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
ERU : Eaux Résiduaire Urbaine
ESH : Electrode standard à hydrogène
FDA : Administration des aliments et des médicaments
FIA : Analyse par injection de flux

FRX : Spectrométrie de fluorescence X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GBR : Régression par gradient boosting

GC/MS/IDMS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse et à la Dilution Isotopique

GDH : glutamate déshydrogénase

GLS : glutaminase

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance

HPLC/APCI/MS/MS : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à l'Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique et à la Spectrométrie de Masse en Tandem

HPLC/ES/MS/MS : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à l'Ionisation par Electrospray et à la Spectrométrie de Masse en Tandem

HPLC/MS : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse

I : courant

IR : La chute ohmique

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

K_c : Constante d'équilibre

KDR : la constante du modèle isotherme DR (mol^2/kJ^2)

K_F : potentiel d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) du modèle isotherme de Freundlich

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg)

LPRO : membranes osmose inverse et basse pression

LC/ESI-HRMS : chromatographie liquide avec ionisation par électrospray et spectrométrie de masse haute résolution

LC/UV-DAD : chromatographie liquide avec détection par réseau de diodes ultraviolettes-visibles

m : masse de l'adsorbant en (g)

MEB : Microscopie électronique à balayage

MES : Matières en Suspension

MF : microfiltration

MF : mélamine-formaldéhyde

MP-P : Monopolaire en parallèle

MP-S : Monopolaire en série

MSE : Erreur quadratique moyenne

MUF : mélamine-urée-formaldéhyde
NAD(P) : nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate)
NAG : N-acétylglutamate
NAGS : N-acétylglutamate Synthase
NASA : National Aeronautics and Space Administration
NF : nanofiltration
NMF : Facteur d'hydratation naturel
NPN : azote non protéique
NTK : Azote total de Kjeldahl
OAT : ornithine aminotransférase
OMP : monophosphate d'orotidine
ORNT : transporteur ornithine/citrulline
OTC : Ornithine Transcarbamylase
P : pression à l'équilibre
PAC : Charbon actif en poudre
P5CR : pyrroline-5-carboxylate réductase
P5CS : Δ^1 -pyrroline-5-carboxylate synthétase
PE : polyéthylène
PF : phénol-formaldéhyde
pH : potentiel Hydrogène
 pH_{pez} : Points de zéro charge
POA : procédé d'oxydation avancée
PRC : courant à inversion de polarité
PS : Les coquilles de pistache
PTFE : polytétrafluoroéthylène
 Q_0 : quantité d'électricité
 q_{DR} : la capacité d'adsorption maximale du modèle isotherme DR
 q_e : La quantité d'adsorbat adsorbée par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
 q_{max} : La quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g)
 q_t : La quantité d'adsorbat adsorbée par unité d'adsorbant à l'instant t (mg/g)
R : Constante de gaz parfait ($8,31447 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 R_E : rendement énergétique
 R_F : rendement faradique

R_L : facteur de séparation adimensionnel

RMN-14N : Résonance Magnétique Nucléaire de l'azote-14

RMSE : Erreur quadratique moyenne

RO : osmose inverse

RT : rendement des tensions

S : surface de l'électrode

T : Température (°K)

TCA : Acide Tricarboxylique

TDS : Solides Dissous Totaux

U : tension appliquée (Volt)

UF : ultrafiltration

UF : Urée-formaldéhyde

UFLC : chromatographie liquide ultra-rapide

UMP : monophosphate d'uridine

UNESCO : Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture

UV : Ultra-Violet

V : Le volume de la solution d'adsorbat (L)

α : constante dans l'équation de Bangham

ε : le potentiel de Polanyi du modèle isotherme DR (kJ/mol)

η : les surtensions d'électrodes

η_c : surtension concentration

η_d : surtension diffusion

η_r : surtension résistance

η_t : les surtensions d'activation ou de transfert

ΔG° : l'énergie libre de Gibbs

ΔH° : l'enthalpie

ΔS° : l'entropie

k_B : constante dans l'équation de Bangham (mg/g)

n_F : constante de force du modèle isotherme de Freundlich

λ : longueur d'onde

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« La plus préoccupante de toutes les agressions de l'homme sur l'environnement est, sans conteste, la pollution de l'air, du sol, des fleuves et des mers par des substances dangereuses et mortifères ». Rachel Carson, *Silent Spring*, 1962 »

La dégradation progressive de la qualité des eaux, liée à l'introduction croissante de substances polluantes, suscite des préoccupations majeures en matière de santé publique et de préservation des écosystèmes aquatiques. Parmi ces contaminants, l'urée représente le principal composé azoté de l'urine. Sa transformation en ammoniac et en nitrates dans les milieux naturels peut engendrer des effets toxiques sur la faune aquatique et compromettre la qualité de l'eau potable. De plus, la présence de ces composés dans les rejets non traités ou insuffisamment épurés soulève des enjeux sanitaires et réglementaires (Amtul et al., 2012; Ray et al., 2018).

Face à ces défis, plusieurs méthodes de traitement ont été développées pour éliminer ou réduire la concentration de ces polluants des effluents d'eaux. Les procédés biologiques, sont couramment utilisés mais présentent des limites face à des charges azotées élevées ou des effluents spécifiques (von Ahnen et al., 2015). Les traitements physico-chimiques et électrochimiques, plus ciblés, offrent des alternatives intéressantes, notamment l'adsorption (Zhang et al., 2022), l'oxydation avancée (Zhang et al., 2022), les procédés membranaires (Weerakoon et al., 2023), la coagulation chimique (Zajda & Aleksander-Kwaterczak, 2019), et l'électrocoagulation (Shaban et al., 2023).

Une alternative intéressante à ces procédés est l'électrocoagulation, un procédé physico-chimique qui repose sur la génération in situ de coagulants par dissolution anodique de métaux tels que l'aluminium (Chauke et al., 2025), le fer (Azizan et al., 2025) ou le zinc (Cherifi et al., 2023). Sous l'effet d'un courant électrique, les ions métalliques libérés réagissent avec les polluants présents dans l'eau, favorisant leur agglomération sous forme de floccs. Ces floccs peuvent ensuite être séparés par décantation ou filtration. Ce procédé se distingue par sa simplicité, son efficacité dans le traitement de divers contaminants organiques et inorganiques, et sa faible production de boues secondaires (Valente et al., 2020).

L'utilisation du zinc comme électrode présente plusieurs avantages : il est relativement abondant, peu coûteux, et moins toxique que certains d'autres métaux. Sa dissolution anodique produit des ions Zn^{2+} qui, selon le pH du milieu, peuvent former différentes espèces telles que $Zn(OH)_2$, ZnO ou des complexes hydroxylés. À pH neutre ou basique, la précipitation sous forme d'hydroxydes devient dominante, favorisant la formation de floccs volumineux et

efficaces (Shaker et al., 2023), une bonne capacité d'adsorption pour certains polluants organiques, renforçant l'efficacité globale du procédé (Öztel et al., 2020).

Une autre technique de traitement des eaux, censée efficace et à faible coût, c'est la technique d'adsorption. C'est une technique de traitement reconnue pour sa grande efficacité qui repose sur la fixation des polluants présents dans l'eau sur la surface d'un matériau solide, via des interactions physiques ou chimiques entre les molécules à éliminer et les sites actifs du matériau. Ces dernières années, et pour minimiser les coûts liés à l'utilisation des adsorbants conventionnels notamment le charbon actif, une attention particulière a été portée aux biomatériaux tels que les résidus agricoles, les algues, les coquilles, ou les fibres végétales en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de leur caractère renouvelable (Crini et al., 2019; Morin-Crini et al., 2018; Vandebossche et al., 2015). Nous nous sommes intéressés à la présente étude pour préparer des matériaux adsorbants à base de coquilles de pistaches pour l'élimination de l'urée.

Cette thèse s'inscrit dans une démarche expérimentale visant à évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation (EC) et l'adsorption, tout en approfondissant la compréhension des mécanismes chimiques et électrochimiques impliqués dans l'élimination de l'urée, principal composé azoté des urines. Elle vise à apporter deux types de contribution, d'une part, une analyse scientifique approfondie, développée dans la partie bibliographique structurée en trois chapitres :

Chapitre I : propose une revue approfondie des sources de pollution, en mettant l'accent sur les composés urinaires, notamment l'urée, leurs impacts environnementaux et les principales technologies de traitement disponibles. Il met en lumière les enjeux liés à la gestion des effluents azotés et explore les pistes d'optimisation pour une épuration efficace et durable. Les stratégies de traitement (physiques, chimiques et biologiques), leurs domaines d'application, ainsi que leurs avantages et limites sont également présentés.

Chapitre II : consacré au procédé d'électrocoagulation. Il en détaille son principe et les phénomènes mis en jeu, les paramètres influents et les applications dans le traitement des eaux. Une attention particulière est portée à la chimie du zinc, afin d'identifier les espèces moléculaires et ioniques présentes dans les solutions aqueuses selon les conditions de pH.

Chapitre III : traite le procédé d'adsorption, en décrivant les mécanismes d'adsorption et ses différents modèles, ainsi que les facteurs influençant l'efficacité du processus.

D'autre part, une exploration expérimentale est présentée dans les trois chapitres suivants :

Chapitre IV : décrit les protocoles de préparation des solutions, les conditions expérimentales, les instruments utilisés, ainsi que les méthodes de calcul et de modélisation employées.

Chapitre V : qui présente les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions lors du traitement de l'urée par électrocoagulation seule, ou combinée à la coagulation chimique. Une modélisation par régression Gradient Boosting est utilisée pour évaluer et améliorer la précision prédictive du procédé. La caractérisation des électrodes et des boues générées est réalisée à l'aide des techniques analytiques (FTIR, MEB-EDS, DRX). Une étude électrochimique, incluant la voltampérométrie cyclique (CV), les diagrammes d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de Tafel, permet d'analyser l'impact des paramètres opératoires sur le comportement de l'électrode de zinc. Enfin, le procédé est appliqué à des effluents réels de type dialysat, et la boue issue du traitement de l'urée est valorisée en tant que coagulant pour le traitement complémentaire d'un autre effluent réel.

Chapitre VI : présente la caractérisation du support adsorbant utilisé suivi par la présentation des résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations lors de l'application des coquilles de pistaches brutes (PS) et revêtues de ZnO (CPS) pour l'élimination de l'urée sous l'effet de plusieurs paramètres opératoires. Des modèles cinétiques et isothermes, ainsi qu'une étude thermodynamique, ont été appliqués pour mieux comprendre les mécanismes et la nature de l'adsorption. Une série de techniques de caractérisation des matériaux adsorbants avant et après élimination de l'urée a été mise en œuvre. Enfin, des essais ont été réalisés sur des effluents réels afin d'évaluer l'efficacité des matériaux dans des conditions pratiques.

Une conclusion générale a été établie comprenant un bilan des principaux résultats obtenus suivis de suggestions et recommandations visant l'amélioration du travail actuel.

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre I : La pollution de l'eau par des composés urinaires et types de traitements

I.1 Introduction

L'eau revêt une importance cruciale pour la survie humaine. Selon l'UNESCO, la consommation mondiale d'eau douce a été multipliée par six en 100 ans et cette tendance à la hausse se poursuit (Lin et al., 2022). Cette consommation croissante pose des défis à la qualité de l'eau, exacerbés par l'industrialisation, l'agriculture et l'urbanisation, qui entraînent une pollution des ressources en eau et des impacts néfastes sur la santé humaine et à l'environnement. Environ 80 % des eaux usées sont rejetées sans subir de traitement, en particulier dans les pays en développement. Ces eaux usées enrichissent les masses d'eau en éléments nutritifs, tels que l'azote, un macronutriment indispensable pour les plantes. L'azote est présent dans les eaux usées sous différentes formes telles que les nitrates, d'ammoniac, l'azote et les nitrites, principalement issus des excréments humains, à savoir les matières fécales et l'urine. Environ 75 % de l'azote présent dans l'urine est sous forme d'urée ou d'acide urique... Malgré sa faible proportion dans le volume total des eaux usées domestiques (1%), l'urine renferme environ 80 % de l'azote (N), 56 % du phosphore (P) et 63 % du potassium (K) contenus dans ces eaux (Randall & Naidoo, 2018).

Cette section aborde les généralités sur les eaux résiduaires plus précisément les rejets urinaires et leur composante principale l'urée, ainsi que leurs utilisations, leur valorisation et les divers types de traitements en cas de pollution des eaux.

I.2 Eaux usées, définition et origines

La pollution de l'eau peut être définie comme l'introduction de substances dans l'eau altérant ses propriétés naturelles (Russell, 1974). D'un point de vue environnemental, la pollution peut être définie comme une altération de l'écosystème résultant de l'introduction de substances nuisibles dans l'environnement naturel (Alloway & Ayres, 1997).

Les eaux usées comprennent toutes les eaux évacuées par les canalisations après avoir été utilisées dans des contextes domestiques, industriels, agricoles ou autres, incluant également les eaux pluviales (Bliefert et Perraud, 2001). D'après Franck, 2002, les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, principalement issus de l'activité humaine. En général, les eaux usées se composent d'un mélange de substances polluantes dispersées ou dissoutes dans l'eau utilisée pour des besoins domestiques ou industriels. Selon Ramade & Papigny, 2000 les eaux usées sont définies comme des eaux ayant été utilisées à des usages domestiques, industrielles ou agricoles, et qui forment un effluent

pollué rejeté dans un émissaire d'égout. Ces eaux sont le produit de la contamination physico-chimique et bactériologique des eaux potables de qualité satisfaisante, engendrée par les activités anthropiques.

Les eaux usées proviennent principalement de trois sources :

I.2.1 Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques, générées par les foyers, comprennent les eaux noires des toilettes, qui sont chargées en particules, ainsi que les eaux grises provenant des cuisines et des salles de bain, contenant des agents tels que des détergents, des savons et des lessives. Les caractéristiques de ces éléments sont dépendues des pratiques et des modes de vie des résidents. Ces eaux usées sont générées par l'utilisation de l'eau potable pour divers usages ménagers.

Dans les zones où un système d'assainissement collectif est en place, les eaux usées sont acheminées vers le réseau d'égouts. La composition des eaux usées domestiques varie considérablement en fonction de trois facteurs : la composition initiale de l'eau potable, les différents produits utilisés par les particuliers (tels que les produits d'entretien, les solvants, les peintures, etc.), et les déchets organiques générés par les utilisateurs (comme les urines, les matières fécales, les micro-organismes, ainsi que divers contaminants tels que les médicaments) **(Baumont et al., 2004)**.

I.2.2 Les eaux usées industrielles

Les rejets industriels, provenant de l'utilisation de l'eau dans des contextes non domestiques, incluent ceux des usines ainsi que des activités artisanales et commerciales telles que les blanchisseries, les restaurants et les laboratoires d'analyses médicales. Contrairement aux eaux usées domestiques, leurs caractéristiques varient considérablement selon l'industrie, contenant souvent des matières organiques azotées ou phosphorées, des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques et des hydrocarbures. Les eaux résiduaires industrielles, utilisées pour le refroidissement, le nettoyage ou la rétention de poussières, peuvent contenir aussi des substances chimiques. Les effluents industriels, qu'ils soient prétraités ou non, peuvent modifier significativement la composition des eaux usées domestiques, en fonction de l'activité industrielle concernée **(Baumont et al., 2004)**.

I.2.3 Les eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux domestiques et les eaux de ruissellement, qui transportent divers déchets minéraux, organiques et micropolluants tels que les hydrocarbures, pesticides, détergents et débris de caoutchouc. Ces eaux sont collectées par des réseaux unitaires ou séparatifs. Les réseaux unitaires utilisent un seul collecteur pour les eaux usées et pluviales. Les réseaux séparatifs disposent de deux collecteurs distincts, permettant un traitement plus régulier et efficace des eaux usées à la station d'épuration, tandis que les eaux pluviales sont rejetées directement dans l'environnement (Baumont et al., 2004).

I.2.4 Classification des principaux polluants

Il est impératif de caractériser une eau contenant des polluants afin de déterminer le traitement approprié à appliquer. La compréhension des composants bénéfiques ou nuisibles de la nature est essentielle pour déterminer l'efficacité du traitement envisagé. Ces éléments polluants sont catégorisés de la manière suivante :

I.2.4.1 Matière organique et/ou minérale

- **Matière organique** : provient de la matière vivante telle que les végétaux, animaux, ainsi que de l'industrie chimique. Elle est principalement composée de carbone provenant de diverses sources telles que les sucres, les protéines, les acides organiques, les acides gras, ainsi que des macromolécules comme l'amidon et la cellulose.
- **Matière minérale** : dépourvue de carbone en général, incluant les métaux lourds, l'ammoniac, les nitrates, les phosphates et le CO₂.

I.2.4.2 Matière soluble et/ou insoluble

- **Matière soluble** : se trouve en solution dans l'eau, généralement sous la forme de molécules simples ou de macromolécules telles que les protéines et les colloïdes.
- **Matière insoluble** : se présentent sous forme d'agrégats de particules pouvant se trouver à la surface ou se déposer en fonction de leur densité, telles que les sels de carbonates, de sulfures, de nitrures, etc.

I.2.4.3 Matières toxiques

Certaines substances présentes dans les eaux polluées sont très toxiques pour les êtres vivants, même à faibles concentrations, comme le cyanure, le cadmium et le mercure, qui perturbent fortement les écosystèmes.

I.1.3.4 Matière inerte et/ou vivante

Les eaux contaminées renferment des substances inertes (organiques et/ou minérales) ainsi que des micro-organismes vivants tels que des bactéries, qui prolifèrent suite à la contamination de l'eau et peuvent présenter un caractère pathogène.

I.3 Composants urinaires

I.3.1 Définition de l'urine

L'urine est un liquide biologique excrémental, limpide, sécrété par les reins et excrété par les voies urinaires. Elle contient des substances toxiques pour l'organisme, a une couleur jaune ambrée, une légère acidité, une odeur distinctive et un saveur salée (Quevauvilliers et al., 2009; Roncati, 1870). Selon Quevauvilliers et al., 2009, un adulte élimine en moyenne quotidiennement entre 1 300 et 1 600 ml d'urine. D'un point de vue chimique, l'urine peut être définie comme une solution aqueuse contenant environ 5% de substances solides, parmi lesquels l'urée représente la moitié et le chlorure de sodium le quart. Les autres composants incluent une diversité limitée mais significative de composants tels que des pigments, des sels azotés, des composés inorganiques, etc. En plus des substances dissoutes, certaines substances se trouvent en suspension, comme les composants du nuage muqueux ou nubecula. Le dépôt muqueux, fréquemment observé dans l'urine au repos, est composé de cellules épithéliales, de mucus et de résidus cellulaires. Sa présence peut varier selon l'état de santé et l'hydratation de la personne (Clifford Mitchell, A.B., 1912).

I.3.2 L'appareil urinaire

L'appareil urinaire constitue un système d'organes essentiel qui facilite l'évacuation des produits métaboliques d'un vertébré sous forme d'urine, contribuant ainsi à la purification du sang et au maintien de l'homéostasie corporelle. Les reins sont responsables de la production de l'urine, les uretères assurent son transport, la vessie la stocke et l'urètre contrôle l'évacuation de l'urine, processus connu sous le nom de miction (Kamina Pierre, 2005).

- **Le rein** : est un organe glandulaire pair important du corps humain, de couleur rouge-brun foncé et en forme d'haricot, situés dans la partie postérieure de l'abdomen à côté de la colonne vertébrale. Il est chargé de purifier le sang des toxines produites par le processus métabolique. Sa fonction principale est la sécrétion de l'urine, tout en contribuant également à maintenir l'équilibre hydrique et minéral de l'organisme, ce qui est essentiel pour la régulation de l'homéostasie et du pH (**Kamina Pierre, 2005**).
- **L'uretère** : est le canal excréteur du rein, qui prolonge le pelvis rénal et s'abouche dans la vessie. Sa fonction consiste à recueillir l'urine au niveau du bassin. Il se présente sous la forme de tubes dont l'extrémité supérieure est conique, constituée de fibres musculaires lisses qui préviennent les reflux d'urine (**Oussama Ellatifi, 2011**).
- **La vessie** : est une structure musculaire creuse, lisse et pliable située dans le petit bassin, prenant une forme sphérique, et ayant pour fonction de stocker temporairement l'urine. Sa capacité est estimée à environ 300 à 600 millilitres. Elle se remplit de manière progressive et se vide grâce à un mécanisme déclenché volontairement.
- **L'urètre** : est un conduit musculo-membraneux à paroi mince qui achemine l'urine de la vessie vers l'extérieur (**Quevauvilliers et al., 2009**).

I.3.3 Caractères physico-chimiques de l'urine

L'urine possède un certain nombre de propriétés physico-chimiques importantes à connaître :

- **La couleur** : jaune ambrée est associée aux pigments qu'elle renferme, tels que l'urobiline ou les urochromes. La couleur de l'urine peut varier en fonction des changements dans l'apport hydrique, se manifestant par une teinte plus foncée ou plus claire.
- **Le volume** : sur 24 heures chez l'adulte se situe entre 600 - 2000 ml. Ce volume peut diminuer d'environ la moitié à la suite de fortes chaleurs ou de divers exercices corporels.
- **L'odeur** : de l'urine est généralement légère, cependant une odeur désagréable peut résulter d'une déshydratation ou d'une infection des voies urinaires, où les bactéries peuvent métaboliser l'urée en carbonate d'ammonium, produisant ainsi une odeur ammoniacale.
- **La densité** : de l'urine est supérieure à celle de l'eau distillée en raison de sa composition en eau et en solutés. La densité de l'urine peut varier de 1,001 à 1,035 en fonction de sa

concentration. Lorsque l'urine atteint une concentration extrême, les solutés commencent à se précipiter.

- **pH** : de l'urine se situe autour de 6, mais il peut fluctuer entre 4,5 et 8,0 en fonction du métabolisme et l'alimentation.

I.3.4 Constitution physiologique de l'urine

La composition biologique et chimique de l'urine varie en fonction de l'apport hydrique, de l'alimentation, de la température, de la tension artérielle, de l'état de santé général, la présence de médicaments, de la personne etc. (Sarigul et al., 2019). Selon de nombreux chercheurs, les quantités de 158 constituants chimiques différents sont résumées dans le NASA (National Aeronautics and Space Administration) Bioastronautics Data Book (Webb, 1964). Ces constituants sont classés en électrolytes, composés azotés, vitamines, hormones, acides organiques et composés organiques divers (David F.Putnam, 1971). Comme illustré dans la figure I.1, l'urine est principalement constituée d'eau (95%). Les 5% restants se composent principalement d'urée (40%), de sels inorganiques tels que le chlorure, le sodium et le potassium, de créatinine, d'ammoniac, d'acides organiques, de diverses toxines hydrosolubles et de produits pigmentés issus de la dégradation de l'hémoglobine, notamment l'urobiline, qui confère à l'urine sa teinte caractéristique.

Le **tableau I.1** donne un aperçu sur la gamme physiologique de composés sélectionnés dans une urine humaine (Sarigul et al., 2019).

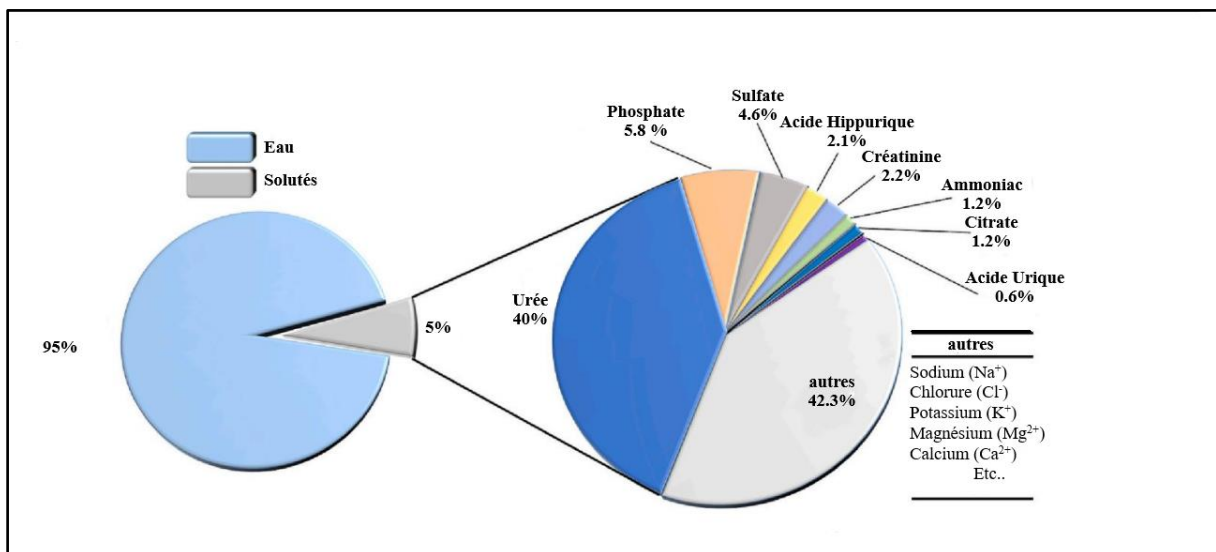


Figure I.1 : La composition de l'urine humaine en utilisant le rapport de masse du composant d'urine par rapport à la masse totale de 1,5 L d'urine (Sohn et al., 2023).

Tableau I.1 :Gammes physiologiques de composés sélectionnés dans l'urine humain (Sarigul et al., 2019).

Propriété et composition	Masse Molaire (g/mol)	Gamme normale chez l'homme (Âge de référence en années)	Molarité (mmol/1,5 L)
Volume		0,8-2L	
pH		4,5-8,0	
Gravité spécifique		1,002-1,030 g/ml	
Urée (CH ₄ N ₂ O)	60,06	10-35 g/dl	249,50
Acide urique (C ₅ H ₄ N ₄ O ₃)	168,11	< 750 mg/dl (> 16)	1,487
Créatinine (C ₄ H ₇ N ₃ O)	113,12	Homme : 955-2936 mg/dl Femme : 601-2936 mg/dl (18-83)	7,791
Citrate (C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻)	192,12	221-1191 mg/dl (20-40)	2,450
Sodium (Na ⁺)	22,99	41-227 mmol/dl	92,625
Potassium (K ⁺)	39,1	17-77 mmol/dl	31,333
Ammonium (NH ₄ ⁺)	18,05	15-56 mmol/dl (18-77)	23,667
Calcium (Ca ²⁺)	40,08	Homme : < 250 mg/dl Femme : < 200 mg/dl (18-77)	1,663
Magnésium (Mg ²⁺)	24,31	51-269 mg/dl (18-83)	4,389
Chlorure (Cl ⁻)	35,45	40-224 mmol/dl	88,000
Oxalate (C ₂ O ₄ ²⁻)	88,02	0.11-0.46 mmol/dl	0,277
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	96,06	7-47 mmol/dl	18,000
Phosphate (PO ₄ ²⁻)	94,97	20-50 mmol/dl (>18)	23,33

I.3.5 Devenir des urines

Dans les sociétés industrielles, les matières fécales humaines sont généralement évacuées des habitations en étant mélangées aux eaux domestiques diverses, ce qui forme les eaux usées. En moyenne, les pays industrialisés produisent 148 litres d'eaux usées domestiques par individu et par jour, et environ 0,5 m³/personne/an d'urine est excrété (E.Friedler; D.Butler; Y.Alfiya, 2013; Tristan Martin, 2020). La récupération des nutriments est moins rentable et commercialement non viable car les nutriments dans les eaux usées sont fortement dilués. Bien que l'urine humaine ne représente que 1 % du volume total des eaux usées, elle contient 85 à 90 % d'azote, 50 à 80 % de phosphore et 80 à 90 % de potassium. Ainsi, les urines permettent de recouvrer de grandes quantités de nutriments dans un volume relativement petit (Sohn et al., 2023; Vinnerås et al., 2006). L'approche la plus économique de la récupération des nutriments

est le détournement de l'urine des eaux usées par la séparation de l'urine à la source des eaux usées domestiques et sous réserve d'un traitement approprié. Il y a eu une vague mondiale d'efforts pour séparer l'urine des eaux usées et récupérer les nutriments comme engrais, avec des initiatives observées dans des pays comme les États-Unis, l'Australie, la Suisse, l'Afrique du Sud et l'Éthiopie (Sohn et al., 2023).

I.3.6 Urine humaine en agriculture

L'urine contient la plupart des macronutriments ainsi que de petites fractions de micronutriments excrétés par les êtres humains. L'azote, le phosphore, le potassium et le soufre ainsi que les micronutriments se trouvent tous dans l'urine sous des formes disponibles pour les plantes (Richert et al., 2010). Pour cette raison, ces dernières années, il y a eu un corpus croissant de connaissances explorant les avantages de l'utilisation de nutriments dérivés à partir de l'urine dans la production agricole en tant que composante vitale de la production agricole durable et des systèmes d'assainissement (Krishnamoorthy et al., 2020; Okem et al., 2013; Zepp et al., 1992) Néanmoins, des polluants tels que les organismes pathogènes, les résidus pharmaceutiques ou les métaux lourds peuvent être présents dans l'urine. Selon des études sur le sujet, environ 64 % des substances actives des médicaments sont relarguées dans les urines (Lienert et al., 2007). Donc la manipulation sécurisée de l'urine nécessite certaines étapes de traitement telles que l'hygiénisation et la désinfection avant l'utilisation, pour un assainissement et une production agricole durables. Un exemple pratique de l'utilisation des urines humaines pour fertiliser diverses cultures est les bonnes récoltes de pommes de terre et de piments en Inde comparativement aux engrais chimiques (Richert et al., 2010).

I.4 L'Urée ...

I.4.1 Historique sur la découverte de l'urée

L'urée a été découverte pour la première fois comme substance à part entière en 1773 par le chimiste français Hilaire Rouelle (Verzì et al., 2020). En 1828 le chimiste allemand Friedrich Wöhler a réussi à synthétiser l'urée à partir de matériaux inorganiques, ce qui a marqué le début d'une nouvelle chimie unifiée. Cette réalisation a été perçue comme ayant comblé le fossé entre les mondes organiques et inorganiques, éliminant ainsi la nécessité des « forces vitales » (Brooke & Wohler, 1964). La découverte de la synthèse de l'urée par Wöhler était presque fortuite. Il cherchait à produire du cyanate d'ammonium pour une étude sur les cyanates qu'il menait depuis plusieurs années. En ajoutant du cyanate d'argent à une solution de chlorure

d'ammonium, il a obtenu une substance cristalline blanche qui s'est révélée être de l'urée, identique à celle extraite de l'urine. Cette découverte est d'une grande importance car elle a fait de l'urée le premier composé organique à être synthétisé à partir de matières premières entièrement inorganiques. Wöhler a écrit à son mentor, Berzelius, après avoir terminé l'expérience : **(Andrew stretwieser, 1985)** « Je dois vous dire que je peux fabriquer de l'urée sans utiliser de reins, ni aucun animal, qu'il s'agisse d'un homme ou d'un chien. Le cyanate d'ammonium est de l'urée ».

I.4.2 Définition de l'urée

I.4.2.1 Urée Naturelle

L'urée, un métabolite clé contenant de l'azote, joue un rôle essentiel dans les systèmes biologiques. Chez l'homme, elle est principalement produite pour éliminer l'azote résiduel issu du métabolisme des protéines et des acides aminés. Ce processus se produit dans le foie via le cycle de l'urée. L'urée est ensuite éliminée du sang et excrétée dans l'urine par les reins. Sa production et sa régulation sont étroitement liées à divers processus métaboliques, notamment le métabolisme des protéines et des acides aminés **(L. Liu et al., 2012)**. L'urée est une substance stable qui a une durée de vie de 3,6 ans dans l'eau **(Amtul et al., 2012; Zerner, 1991)**. Néanmoins, en présence de l'enzyme uréase, l'hydrolyse de l'urée est accélérée de 104 fois. Le temps nécessaire pour l'hydrolyse de l'urée dépend de la quantité d'uréase présente dans l'environnement et, dans le cas des systèmes de dérivation d'urine, dans l'urine elle-même **(Amtul et al., 2012; Ray et al., 2018)**.

I.4.2.2 Urée Synthétique

L'urée ou carbamide, terme recommandé dans les dénominations communes internationales et utilisé en Europe, est un composé organique chimique produit industriellement à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone. Sa formule chimique est $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (**figure I.2**). L'urée pure est une substance cristalline blanche, inodore, non toxique. De faible poids moléculaire, elle est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther **(Mahmood Aljamali et al., 2022)**.

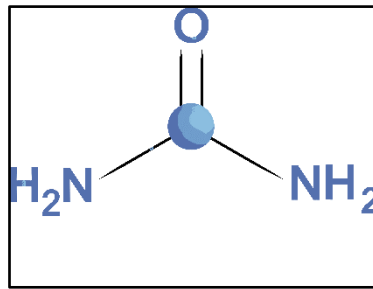


Figure I.2 : Structure chimique de l'urée

I.4.3 Propriétés physico-chimiques

L'urée a plusieurs propriétés physico-chimiques intéressantes :

Apparence : c'est un solide incolore et inodore sous forme de cristaux blanc.

Solubilité : Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solubilité dans l'eau varie avec la température, allant de $670 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ à $7\,330 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Température de fusion : Elle fond à $132,7$ à $135 \text{ }^\circ\text{C}$.

Masse Volumique : Sa masse volumique est de $0,750 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en phase liquide et de $1,335 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en phase solide.

Masse molaire : Sa masse molaire est de $60,0553 \text{ g/mol}$.

Réactions chimiques : Elle est légèrement basique. Son hydrolyse conduit à l'acide carbonique et à l'ammoniaque. Si elle est brûlée, elle émet de petites quantités d'oxydes d'azote.

I.4.4 Cycle de l'urée

Le cycle de l'urée, également appelé cycle de l'ornithine, a été découvert par Krebs et Hensenleit en 1932. Il s'agit d'un ensemble de réactions biochimiques qui se déroulent principalement dans le foie et convertissent l'ammoniac en urée (Häberle et al., 2012). Les mitochondries, organites cellulaires producteurs d'ATP, jouent un rôle crucial dans ces réactions biochimiques clés et maintiennent des compartiments externes organisés pour gérer efficacement les intermédiaires réactifs (Haskins et al., 2021). Ce processus assure la protection du système nerveux central contre la toxicité de l'ammoniac. Le cycle de l'urée nécessite six enzymes : la N-acétylglutamate synthase (NAGS), la carbamylphosphate synthétase 1 (CPS1), l'ornithine transcarbamylase (OTC), l'argininosuccinate synthase (ASS), l'argininosuccinate lyase (ASL) et l'arginase 1 (ARG1). Deux transporteurs, un transporteur ornithine/citrulline (ORNT) et un transporteur aspartate/glutamate, également connu sous le nom de citrine ou ARALAR2, sont également nécessaires pour le bon fonctionnement du cycle de l'urée. Le NAGS catalyse la formation de N-acétylglutamate (NAG), qui est un activateur allostérique essentiel de CPS1 chez les mammifères. CPS1 catalyse la formation de phosphate de carbamyl à partir d'ammoniac, d'ATP

et de bicarbonate, tandis que OTC catalyse la production de citrulline à partir de carbamylphosphate et d'ornithine. La citrulline est ensuite exportée dans le cytoplasme via ORNT et convertie en ornithine et urée par ASS, ASL et ARG1. L'ornithine réintègre le cycle de l'urée lorsqu'elle est importée dans les mitochondries par ORNT et l'urée est excrétée par les reins.

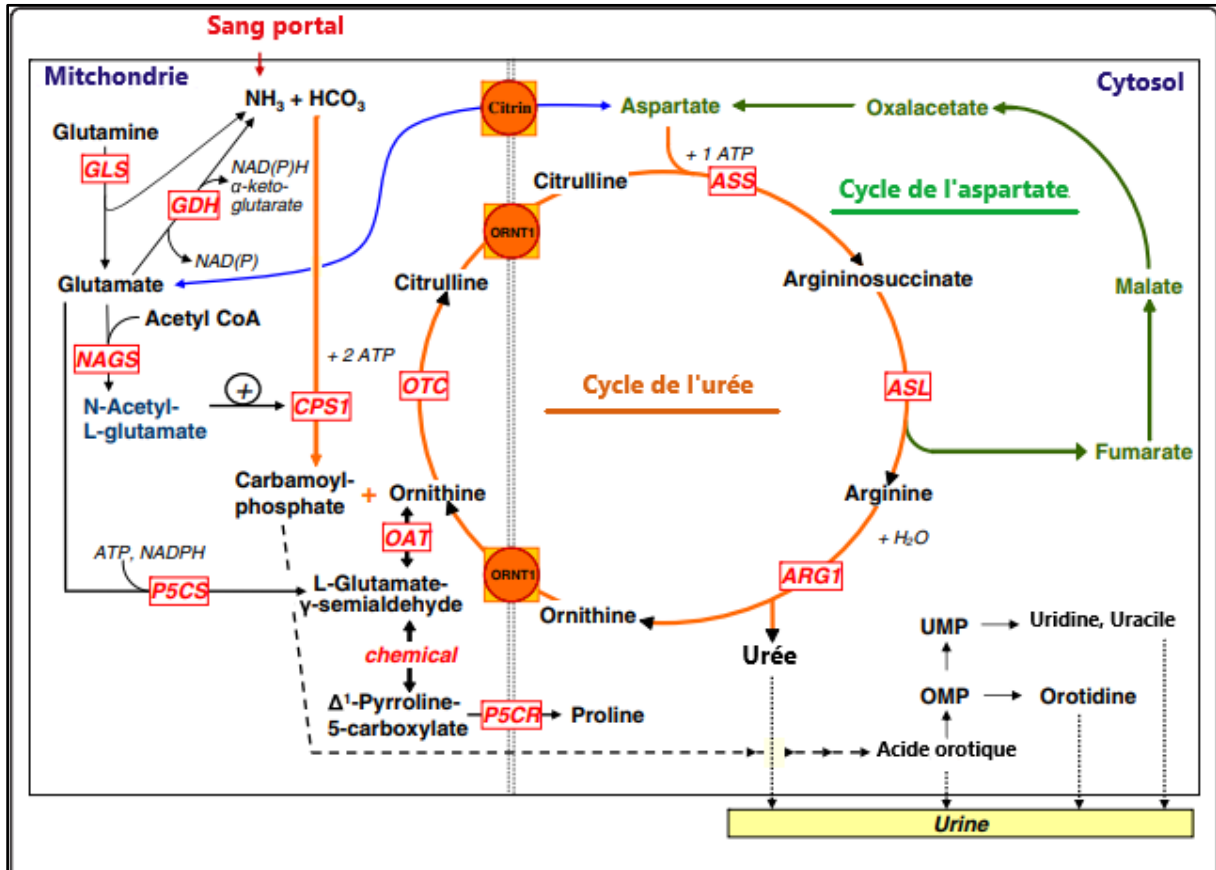


Figure I.3 : Le cycle de l'urée et les voies associées (Häberle et al., 2012).

Les abréviations non standard incluent : GDH, glutamate déshydrogénase ; GLS, glutaminase ; NAD(P), nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate) ; OAT, ornithine aminotransférase ; OMP, monophosphate d'orotidine ; P5CR, pyrroline-5-carboxylate réductase ; P5CS, Δ^1 -pyrroline-5-carboxylate synthétase ; UMP, monophosphate d'uridine.

I.4.5 L'utilisation de l'urée

L'urée, comme molécule organique souvent utilisée dans divers domaines, tels que les industries agricoles, pharmaceutiques, chimiques et médicales.

I.4.5.1 Cosmétique/ Dermatologie

L'urée, reconnue pour son efficacité et sa sécurité dans le traitement des maladies de la peau depuis plus d'un siècle. Dès 1957, l'urée était considérée comme une thérapie ancienne et oubliée. Kligman écrivait alors : "Il arrive parfois, dans la recherche enthousiaste de nouveaux agents thérapeutiques, que l'on oublie un vieux produit de base, dont l'éclat s'est estompé, mais qui peut néanmoins avoir une application utile dans les moments où les médicaments miracles échouent" (AM, 1957; Pan et al., 2013). L'urée est couramment utilisée en dermatologie pour ses propriétés protéolytiques, antibactériennes et hydratantes. C'est un élément hygroscopique clé de l'épiderme qui contribue à l'hydratation de la peau en tant que composant du facteur d'hydratation naturel (NMF), elle renforce la fonction de barrière de la peau, y compris la défense antimicrobienne. Des essais cliniques ont démontré son efficacité dans le traitement de diverses affections cutanées, comme la dermatite atopique, l'ichtyose, la xérose, la dermatite séborrhéique et le psoriasis. De plus, l'urée a un rôle crucial dans la régulation de la prolifération des kératinocytes (Friedman et al., 2016; Piquero-Casals et al., 2021). L'urée peut également augmenter l'efficacité des médicaments topiques en améliorant leur pénétration dans la peau. Les produits à base d'urée sont généralement bien tolérés, bien que des effets secondaires légers puissent survenir à des concentrations élevées (Pan et al., 2013).

I.4.5.2 Agriculture

L'urée est l'engrais azoté le plus utilisé à l'échelle mondiale, il contribue à environ 55 % de la consommation totale d'azote des engrais, en raison de sa forte teneur en azote (46%), de sa grande solubilité et de sa non-polarité, et pour son faible coût et de sa facilité d'application (Azeem et al., 2014; Prasad, 1998, 2013). La recherche a prouvé que l'utilisation d'engrais à base d'urée fournit une forme d'azote déjà réduite et facilement absorbable par les plantes, et améliore considérablement les rendements des cultures. Cependant, la quantité totale et le taux d'application (par hectare) de l'engrais à base d'urée sur les champs agricoles doivent être ajustés en fonction des résultats d'analyses des niveaux réels de nitrates dans le sol. Cela permet d'optimiser l'azote appliqué aux quantités connues pour être les plus bénéfiques pour la croissance de cultures spécifiques (Tatli et al., 2022).

I.4.5.3 Les piles à combustibles / Source d'énergie pour l'hydrogène

La consommation d'énergie pose des problèmes environnementaux et climatiques. L'hydrogène est une alternative propre pour remplacer l'énergie fossile ; cependant, des défis liés à la

production, au stockage et au transport de l'hydrogène limitent son utilisation. Plusieurs produits chimiques ont été considérés ces dernières années comme porteurs de H₂, mais tous présentent des inconvénients inhérents et beaucoup d'entre eux sont d'origine non durable (Rollinson, Jones, et al., 2011). L'urée présente plusieurs avantages par rapport aux composés porteurs d'hydrogène proposés à ce jour. Elle peut servir de source pour la production d'énergie dans les piles à combustible. Elle est non inflammable, non toxique, stable, inodore et se présente sous forme solide cristalline à température ambiante, ce qui facilite son stockage et son transport - seul un confinement à sec est nécessaire (Rollinson, Rickett, et al., 2011). En 2009, une étude a révélé que l'hydrogène pouvait être produit à partir de l'urée par électrolyse, en utilisant des solutions aqueuses d'urée similaires à celles trouvées dans l'urine (Boggs et al., 2009). En 2010, une pile à combustible directe à l'urée a été signalée, suggérant la possibilité de développer ce type de piles (Lan et al., 2010). La pile à combustible directe urée/urine (DUFC) est l'une des méthodes prometteuses pour le traitement simultané des eaux usées et la production d'électricité, dans laquelle l'urée/urine est oxydée électrochimiquement dans un milieu alcalin (Sayed et al., 2019).

I.4.5.4 Industrie chimique : résine urée-formaldéhyde

L'adhésif à base de résine urée-formaldéhyde (UF) est un produit de polycondensation du formaldéhyde avec l'urée et est considéré comme l'un des adhésifs pour bois les plus importants, aux côtés des résines mélamine-urée-formaldéhyde (MUF), mélamine-formaldéhyde (MF) et phénol-formaldéhyde (PF) (Park & Causin, 2013; Park & Jeong, 2011; Pizzi, 2003). La résine adhésive UF, est largement utilisée pour la fabrication de panneaux composites à base de bois tels que le contreplaqué, les panneaux de particules et les panneaux de fibres de densité moyenne. Par conséquent, l'industrie des panneaux de bois est un consommateur majeur d'adhésifs à base de résine UF (Park & Causin, 2013; Samaržija-Jovanović et al., 2022). Les résines UF offrent plusieurs avantages, tels qu'un coût inférieur, un durcissement rapide, une insolubilité et une infusibilité, une résistance élevée aux produits chimiques et aux solvants, de bonnes performances du panneau, une solubilité dans l'eau et une couleur inexistante (Park & Causin, 2013; Samaržija-Jovanović et al., 2022).

I.4.5.5 Alimentation Animale

Les protéines alimentaires sont indispensables pour les ruminants, car elles fournissent des acides aminés et de l'azote pour la synthèse de protéines par voie microbienne (Cherdthong &

Wanapat, 2010). L'urée est une source d'azote non protéique (NPN) qui est transformée en protéines par voie microbienne via l'ammoniac ruminal, fournissant ainsi des protéines supplémentaires aux animaux. En raison de son faible coût, de sa facilité d'obtention et de sa densité élevée en azote, l'urée constitue un substitut protéique raisonnable (**Wahyono et al., 2022; Wanapat et al., 2009; B. Wang et al., 2016; Xin et al., 2010**). Depuis les premières démonstrations de Krebs (1937), Hart et al. (1939), Reid (1953), Virtanen (1966), l'urée est largement utilisée comme substitut aux protéines préformées dans l'alimentation des ruminants en raison de sa valeur potentielle (**Cherdthong & Wanapat, 2010; Huntington et al., 2006**). Diverses études ont généralement rapporté des effets positifs de l'utilisation de l'urée comme complément alimentaire pour les ruminants. La supplémentation en urée peut stimuler la digestibilité des nutriments et améliorer les performances et le rendement des carcasses (**Wahyono et al., 2022; Y. Xu et al., 2019**).

I.4.5.6 Biochimie

Les petites molécules organiques peuvent affecter la stabilité et la structure des protéines. Par exemple, l'urée est utilisée depuis le début du XXe siècle pour dénaturer les protéines, un processus qui modifie leur structure (**Almarza et al., 2009**). Le mécanisme moléculaire par lequel l'urée dénature les protéines fait l'objet d'un débat animé et aucun consensus n'a encore été atteint. Deux théories principales ont été avancées pour expliquer l'effet dénaturant de l'urée. Le "mécanisme indirect" suggère que l'urée favorise la solvataion des groupes hydrophobes en modifiant la structure de l'eau. Cette idée provient d'expériences de transfert qui ont révélé une plus grande solubilité des hydrocarbures dans l'urée aqueuse, bien que des études récentes aient remis en question cette théorie (**Hua et al., 2008**). L'autre théorie attribue la dénaturation à des interactions "directes" entre la protéine et l'urée (**Zangi et al., 2009**). Selon le modèle d'interaction directe, la nature et l'intensité des interactions entre l'urée et les chaînes latérales polaires/apolaires et le squelette peptidique, ainsi que le rôle de la liaison hydrogène, font l'objet d'un débat (**Canchi et al., 2010**).

I.4.6 Méthodologie analytique de dosage de l'urée

La détermination de l'urée est importante dans un large éventail de domaines, notamment le diagnostic clinique (le sang, le sérum, l'urine), la surveillance environnementale (les engrais, l'ensilage, ...) et la science alimentaire (les aliments pour animaux) ... Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées pour la détermination de l'urée, mais aucune technique spécifique n'est

dominante dans tous les domaines en raison de la diversité des applications. Ces méthodes comprennent la colorimétrie, la conversion enzymatique de l'urée en ammoniac, la chromatographie liquide ou gazeuse et les biocapteurs, ainsi que les mesures d'absorbance UV, la détermination quantitative simultanée de l'urée par RMN-14N et la spectroscopie infrarouge.

I.4.6.1 Méthode spectro- colorimétrique

La méthode spectro-colorimétrique de l'urée est une technique fréquemment utilisée pour mesurer la concentration d'urée dans les échantillons biologiques. Cette méthode repose sur la réaction chimique de l'urée avec le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (4-DMAB), un réactif très sensible et sélectif pour l'urée, qui produit un complexe coloré jaune. La densité optique de ce complexe est mesurée à une longueur d'onde de 420 nm. Toutefois, si l'échantillon contient des composés azotés simples tels que les acides aminés, la densité optique doit être mesurée à 435 nm (Flannelly et al., 2019; Pibarot & Pilard, 2012). L'utilisation de butane-2,3-dione monoxime dans les instruments automatisés à flux segmenté disponibles dans le commerce a assuré sa domination sur les autres techniques de réactions colorimétriques. Ce réactif a une grande stabilité et sélectivité dans de nombreuses matrices d'échantillons et a été appliqué à l'instrumentation d'analyse par injection de flux (FIA). Cette technique, dont l'origine remonte à la publication de Fearon en 1939, utilise une réaction spécifique entre le diacétyle monoxime et l'urée pour former un chromophore mesurable par colorimétrie. Elle est simple, rapide et largement utilisée pour mesurer l'urée dans les fluides corporels tels que le sang et l'urine (Butler & Walsh, 1982; Francis et al., 2002). La méthode spectro-colorimétrique est la méthode officielle par l'Union européenne pour la quantification de l'urée dans les aliments pour animaux., qui est prévu dans le Règlement (CE) 152/ intitulé « Fixant les méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour le contrôle officiel des aliments pour animaux » (European Commission, 2009).

I.4.6.2 Méthode enzymatique : réaction de Berthelot

La méthode enzymatique est une approche indirecte pour mesurer l'urée. Elle se déroule en deux phases : a) l'échantillon est incubé avec une préparation d'uréase puissante pour produire de l'ammoniaque et b) l'ammoniaque produit est ensuite quantifié (Kaplan, 1969). L'uréase, ou urée amidohydrolase, est une enzyme spécifique capable d'hydrolyser l'urée en ammoniaque, ce qui augmente le pH de l'environnement. Elle joue un rôle clé dans le développement de la chimie des protéines hémiqes et de l'enzymologie (H. H. Deng et al., 2016). La méthode de Berthelot, également connue sous le nom de méthode enzymatique colorimétrique, est une

technique largement utilisée pour la détermination de l'urée. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'enzyme uréase pour hydrolyser l'urée en ammoniac. L'ammoniac produit réagit ensuite avec une solution alcaline de phénol et d'hypochlorite dans la réaction de Berthelot pour former un chromogène bleu-vert appelé indophénol. La quantité d'indophénol formée, qui peut être mesurée par colorimétrie, est directement proportionnelle à la concentration d'urée dans l'échantillon. Cette méthode est spécifique, sensible et largement utilisée dans les laboratoires cliniques pour mesurer l'urée dans les fluides corporels tels que le sang et l'urine (Walton H.Marsh; et al., 1965; Wilcox et al., 1966). La méthode utilisant l'uréase pour la détermination de l'urée dans le sang ou bien dans les urines n'est pas idéale pour une analyse automatisée en raison du temps d'incubation d'environ 20 minutes nécessaire pour convertir l'urée en ammoniac. Cela peut être considéré comme un inconvénient de cette méthode (Kaplan, 1969; Walton H.Marsh; et al., 1965).

I.4.6.3 Méthode chromatographie

Actuellement, des techniques avancées, telles que la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse, permettent une mesure de l'urée plus précise et sensible. (Pibarot & Pilard, 2012). La chromatographie liquide haute pression (HPLC) permet l'analyse directe de certaines familles de composés sans traitement préalable de l'échantillon, contrairement à la chromatographie gazeuse qui nécessite une dérivation pour rendre les molécules volatiles. Le couplage HPLC-MS a connu un essor important, en particulier dans la pharmacologie et l'environnement. Deux méthodes simples et rapides pour doser l'urée dans l'eau, HPLC/APCI/MS/MS et HPLC/ES/MS/MS, ont été développées et permettent une détermination quantitative spécifique sans préparation préalable des échantillons, notamment pour les eaux de piscine (ABIDI et al., 2001). La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par dilution isotopique (GC/MS/IDMS) est également reconnue pour sa précision et sa spécificité (Dai et al., 2010). D'autres techniques chromatographiques, telles que la spectrométrie de masse haute résolution (LC/ESI-HRMS), la chromatographie liquide ultra-rapide (UFLC) et la chromatographie liquide avec détection par réseau de diodes ultraviolettes-visibles (LC/UV-DAD), sont également utilisées pour mesurer l'urée (Pibarot & Pilard, 2012).

I.4.6.4 Les biocapteurs

Un biocapteur est un dispositif qui combine un élément biologique et un transducteur physique pour détecter quantitativement la présence d'une espèce chimique. Les biocapteurs sont

largement utilisés dans de nombreux domaines, notamment le diagnostic, la médecine, l'agriculture, l'industrie, la médecine vétérinaire (Pundir et al., 2018). Les performances des biocapteurs ont été améliorées grâce à l'utilisation de nanomatériaux et ils sont utilisés pour détecter le niveau d'urée dans différents échantillons biologiques (Pundir et al., 2019). Les biocapteurs d'urée utilisent l'enzyme uréase pour catalyser l'hydrolyse de l'urée, produisant des ions ammonium et bicarbonate qui influencent le pH du milieu environnant. Ce pH est directement proportionnel à la concentration d'urée. Les ions ammonium peuvent être détectés par une électrode spécifique à NH_4^+ . Guilbault et Montalvo ont fabriqué le premier biocapteur d'urée en 1969, qui était stable pendant 3 semaines à 25°C. Depuis, de nombreux autres biocapteurs d'urée ont été fabriqués, avec des améliorations pour une plus grande stabilité enzymatique et une détermination plus précise de l'urée (Baldini & Minunni, 2019; Guilbault & Montalvo, 1969; Pundir et al., 2019). Les biocapteurs d'urée peuvent être divisés en 6 types: 1. Electrochimique (ampérométrique et potentiométrique), 2. Conductométrique, 3. Thermique, 4. Optique, 5. Manométrique et 6. Piézoélectrique (Baldini & Minunni, 2019; Pundir et al., 2019).

I.4.7 Devenir de l'urée dans l'environnement

La production industrielle peut libérer des eaux usées contenant de l'urée en différentes quantités. Cependant, les eaux usées ou l'urine riche en urée peuvent être naturellement hydrolysées en ammonium, puis transformée par nitrification en ammoniac. L'un des principaux problèmes liés à l'utilisation de l'urée est la volatilisation de l'ammoniac, qui peut avoir des conséquences néfastes sur les écosystèmes et l'environnement, en contribuant à la pollution atmosphérique et à l'eutrophisation des milieux naturels. Les émissions d'ammoniac par kilogramme d'urée convertie en azote peuvent varier entre 159 et 168 grammes, selon le pH du sol et les conditions climatiques (EMEP/EEA, 2019; Skorupka & Nosalewicz, 2021). L'émission indésirable d'ammoniac est un problème environnemental car, étant instable dans l'air, il peut former des matières particulaires secondaires polluantes. L'oxyde nitrique et les composés organiques volatils non méthaniques jouent un rôle dans la formation de l'ozone, qui peut avoir des effets néfastes sur l'environnement. Ces substances azotées peuvent également affecter directement le sol et l'eau potable sous forme d'eau de pluie, représentant une menace pour le sol et la santé humaine (EMEP/EEA, 2019; Ye et al., 2018). La plupart de la volatilisation de l'urée se produit généralement sur une période de deux à trois semaines, en fonction des conditions environnementales telles que la température, le pH et l'humidité (Jones et al., 2013).

I.4.8 Toxicité de l'urée

Selon la dose et la voie de pénétration dans l'organisme animal y compris l'homme, la toxicité de l'urée peut se manifester de différentes manières.

Pour les rats et souris, par voie cutanée, l'urée ne pose pas de problème de toxicité pour des doses de l'ordre de 2 000 mg/kg. Elle n'a pas non plus d'effet observable sur le développement fœtal chez les rats et les souris ayant reçu une solution aqueuse d'urée aux jours 10 et 12 de la gestation. Par contre, chez les chiens traités par voie orale avec 5 à 30 g/L d'urée pendant 4 à 10 jours, ont présenté des signes de toxicité, y compris une faiblesse, une perte d'appétit, des vomissements, des problèmes cardiaques, de la diarrhée et une baisse de la température corporelle, qui ont conduit à une torpeur profonde ou un coma (Andersen, 2005).

I.5 Traitement de l'urée

I.5.1 Traitement biologique

Divers micro-organismes aérobies et anaérobies peuvent être utilisés dans diverses méthodes pour réduire différents types de polluants présents dans l'eau et pour réduire la demande biochimique en oxygène de l'eau. Les techniques incluent les procédés à boues activées, les bioréacteurs à membrane et la filtration à ruissellement. Ce processus, bien que lent et coûteux en termes de surface et d'investissement, peut produire des micro-organismes indésirables et des odeurs. Les effluents traités ne peuvent pas être rejetés directement dans les plans d'eau, car ils peuvent altérer les propriétés de l'eau et nuire à la faune aquatique. Bien que cette méthode élimine les polluants organiques, elle n'est pas efficace contre tout type de polluants, comme les détergents et les déchets cosmétiques (Cepoi et al., 2016; Hussain et al., 2021). Les méthodes biologiques d'élimination de l'urée impliquent un processus en plusieurs étapes utilisant des biofiltres contenant différentes souches de bactéries. Premièrement, ces bactéries convertissent l'azote organique en ions ammonium à travers l'ammonification. Ensuite, dans une chambre d'aération, les bactéries Nitrosomonas et Nitrobacteria transforment ces ions en ions nitrite et nitrate respectivement, via la nitrification. Enfin, en environnement anoxique, les bactéries dénitrifiantes comme Pseudomonas transforment les ions nitrate en azote moléculaire lors de la dénitrification (von Ahnen et al., 2015).

I.5.2 Traitement physico- chimique

I.5.2.1 Procédés membranaires

La technologie membranaire est efficace pour traiter divers types d'eau, y compris l'eau saumâtre, l'eau de mer et les eaux usées. Utilisée depuis le 18^e siècle, la filtration membranaire est une méthode de séparation des liquides utilisant une membrane perméoselective pour filtrer les substances. La membrane agit comme une barrière, permettant ou empêchant le passage des substances selon leur taille et leurs propriétés, grâce à des différentiels de pression, de concentration, de potentiel électrique (transport passif), ou à la diffusion active. Elles se divisent en isotropes (uniformes et souvent microporeuses) et anisotropes (avec des couches de structures différentes). Les membranes isotropes sont couramment employées en microfiltration, tandis que les anisotropes sont utilisées dans les procédés d'osmose inverse (RO) (Ezugbe & Rathilal, 2020; Nqombolo et al., 2018). Les membranes peuvent être organiques, fabriquées à partir de polymères synthétiques comme le polyéthylène (PE), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polypropylène et l'acétate de cellulose, ou inorganiques, faites de céramique, de métaux, de zéolithes ou de silice (Aliyu et al., 2018). Les membranes organiques sont utilisées pour la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Tandis que les membranes inorganiques, stables chimiquement et thermiquement, sont utilisées dans des applications industrielles comme la séparation de l'hydrogène et la filtration (Baker, 2023). Les procédés membranaires sous pression, reposant sur la pression hydraulique pour la séparation, sont les plus utilisés dans le traitement des eaux usées, incluant la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO) (Ezugbe & Rathilal, 2020; Martha Noro Chollo, 2014; Nqombolo et al., 2018). L'urée, un petit soluté organique non chargé, est difficile à éliminer par exclusion de taille ou de charge. L'osmose inverse (RO) n'élimine que 20 à 50 % de l'urée, mais l'ammonification améliore le traitement grâce aux interactions électrostatiques (Singh, 2017). L'élimination de l'urée est insensible au pH et à la charge de la membrane. En nanofiltration (NF), l'ajout de base réduit l'élimination de l'urée par rapport à l'ajout d'acide. Une étude a noté une faible variation (10%) de l'élimination de l'urée entre pH 2 et 10 (Ray et al., 2020). Les membranes RO et basse pression (LPRO) présentent une élimination similaire de l'urée, tandis que la NF est moins efficace (Weerakoon et al., 2023).

I.5.2.2 Coagulation- floculation

La coagulation consiste à introduire un réactif chimique dans une suspension colloïdale, déstabilisant la suspension par réduction des forces de répulsion entre les particules. Les coagulants utilisés, souvent des sels métalliques de type M^{3+} , comme les sels de fer et d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ qui nécessitent un ajustement du pH selon le sel utilisé. Bien que les coagulants organiques de synthèse puissent réduire le volume de boues, les coagulants minéraux sont largement adoptés en raison de leur sécurité et de leur coût faible (Tatangelo, 2006). La floculation permet d'augmenter la taille des particules grâce à une liaison chimique qui forme un floccule, les rendant suffisamment lourdes pour se déposer. L'ajout de réactifs chimiques, comme des flocculants polymères synthétiques ou naturels, améliore ce processus. Les flocculants peuvent être anioniques, neutres ou cationiques, selon leur charge et celle de la suspension à traiter. L'utilisation combinée de coagulants minéraux et de flocculants renforce l'efficacité de la floculation (Tatangelo, 2006). La coagulation/floculation est une méthode efficace et écologique qui repose sur la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales. Cela permet d'éliminer divers polluants, tels que les particules inertes ou vivantes, les matières organiques flocculables, certains métaux lourds, des micropolluants et les macromolécules colloïdales, grâce aux coagulants mentionnés précédemment (Zajda & Aleksander-Kwaterczak, 2019). Cette technique se distingue par son faible coût et son fonctionnement simple, ce qui en fait une alternative intéressante et respectueuse de l'environnement (Wei et al., 2018).

I.5.2.3 Adsorption

Parmi les technologies disponibles pour éliminer les polluants dans les eaux usées, telle que l'urée, l'adsorption se distingue comme l'une des méthodes les plus étudiées. L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes, ions ou molécules (adsorbats) se fixent sur des surfaces solides (adsorbants) via des phases gazeuses, liquide ou solide. Elle peut être classée en physisorption et chimisorption. La physisorption, basée sur des forces de van der Waals faibles, implique des énergies d'activation inférieures à 20 kJ/mol. En revanche, la chimisorption est un phénomène spécifique et non réversible, impliquant la formation de liaisons chimiques fortes avec des énergies d'activation de 40 à 400 kJ/mol. Les principaux adsorbants utilisés dans le traitement de l'urée cités dans la littérature incluent le charbon actif (Kameda et al., 2020), les chitosanes (Xue & Wilson, 2016), la silice mésoporeuse (SPA 15) (Nguyen et al., 2021) et le biochar de marc de café (Zhang et al., 2022).

I.5.3 Les procédés d'oxydations avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes prometteuses pour le traitement de l'eau contenant divers polluants. Ces procédés reposent sur la génération de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) hautement réactifs et non sélectifs, capables de minéraliser la plupart des polluants organiques à des températures et pressions proches des conditions ambiantes (Atba et al., 2024; Orge et al., 2015). Les radicaux sont générés in situ par la combinaison de réactifs tels que l'ozone (O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la lumière UV. Plusieurs AOP ont été étudiés pour éliminer l'urée dans une solutions aqueuses et les transformer en produits non toxiques, comme la photolyse (Yang et al., 2021), UV/persulfate (Zhang et al., 2022), la photocatalyse (Vaiano et al., 2019), les procédés Fenton et photo-Fenton ainsi que l'oxydation chimique (Urbańczyk et al., 2016). Tous les POA se déroulent en deux étapes : la formation in situ d'espèces oxydantes réactives et leur interaction avec les contaminants cibles. Les mécanismes de formation des radicaux dépendent de paramètres spécifiques au processus et peuvent être influencés par la conception du système et la qualité de l'eau. En plus de la capture des radicaux, d'autres facteurs comme le transfert de masse des radicaux dans les AOP à base de surface et l'hydrodynamique jouent également un rôle crucial dans l'efficacité de l'élimination des contaminants (Atba et al., 2024; Stefan, 2017). Les POA utilisant des lampes UV sont efficaces pour traiter les eaux usées, bien que les photons à haute énergie (longueur d'onde < 300 nm) soient plus puissants mais coûteux. L'irradiation solaire, bien que potentiellement moins efficace, offre une alternative économique (Madhlopa, 2018; Malato et al., 2009).

I.5.4 Traitement électrochimique : Electrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est l'un des procédés électrochimiques les plus utilisés dans le traitement de divers polluants dans l'eau, y compris l'urée (Lu et al., 2024). Cette méthode repose sur la dissolution d'anodes métalliques à partir de matériaux tels que l'aluminium (Safwat et al., 2020), le fer (Shaban et al., 2023) et le zinc (Safwat & Matta, 2020), in situ, pour produire un coagulant. À l'anode, des ions métalliques sont générés, tandis que la cathode forme de l'hydrogène gazeux, facilitant la flottation des particules agglomérées pour les retirer de l'eau. L'électrocoagulation offre de nombreux avantages par rapport aux autres traitements : elle est rapide, efficace et écologique. Cependant, elle présente aussi certains inconvénients, notamment une consommation relativement élevée d'énergie et de matériaux (électrodes),

laquelle peut varier en fonction des caractéristiques des eaux usées et des électrodes utilisées. Plus de détails sur cette technique seront abordés dans le chapitre prochain.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été défini l'eau résiduaire et ses différents types en relation avec leurs composantes telles que les eaux domestiques, industrielles, etc. Comme l'urine est une composante existante dans ces eaux, elle a été largement abordée en distinguant ses propriétés physico-chimiques des autres composants des eaux, la place et l'importance de l'urée dans la matrice aqueuse, les différentes utilités, toxicité et perspectives de valorisation, etc. Comme l'urée est la molécule test de cette étude, elle a trouvé plus d'informations et de détails quant à sa structure, les techniques de dosage, etc. Les différentes techniques de traitement de l'urée ont été proposées aussi en cas de pollution ou d'élimination de solutions aqueuses. Deux grandes voies de traitement existent : par voies biologiques en aérobie et anaérobie et physico-chimiques utilisant les procédés membranaires, électrochimiques et procédés d'oxydation avancés. Cette étude s'est orientée vers des traitements physico-chimiques, plus précisément l'électrocoagulation et l'adsorption, qui vont être abordés avec plus de détails dans les chapitres prochains.

Chapitre II :

L'électrocoagulation

II.1 Introduction

Selon **Persin & Rumeau, 1989**, les procédés de traitement électrochimiques, tels que l'électrocoagulation (EC), devraient se développer dans les années à venir, en raison de leurs bénéfices environnementaux et de l'automatisation facilitée par l'électricité. De nombreuses techniques utilisant l'énergie électrique ont déjà été développées et d'autres sont actuellement à l'étude en laboratoire, produisant des résultats prometteurs pour le traitement des effluents et l'amélioration de l'environnement. Les effets directs de l'électricité sont principalement efficaces sur les petites impuretés, tandis que les effets indirects, tels que la génération électrolytique de produits de traitement, peuvent traiter des particules plus grosses, les matières en suspension et les bactéries. L'EC qui fait l'objet de ce chapitre a été très utilisée en recherche, en milieu industriel voire le domaine médical pour son efficacité à faible coût. Son application et son développement a été observé même en milieu rural en absence de toute source et branchement électrique extérieur.

II.2 Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

Le concept de purification de l'eau par voie électrochimique a été proposé pour la première fois à la fin du 19^{ème} siècle. En 1880, un brevet américain a été déposé par Webster pour le traitement des effluents par électrocoagulation (EC) utilisant des électrodes en fer (**Bennajah, 2007**). La même année, une station d'épuration a été construite à Salford, en Grande-Bretagne, pour traiter les eaux urbaines polluées selon ce brevet. En 1889, le premier réacteur fonctionnel employant des électrodes a été construit à Londres dans le but de traiter l'eau de mer par électrolyse. En 1909, le brevet du procédé d'électrocoagulation a été déposé aux États-Unis pour le traitement des eaux usées par le biais de réactions électrochimiques impliquant des électrodes en aluminium et en fer. En 1940, Matteson et al. (**Moreno et al., 2007**) ont décrit un "coagulateur électronique" qui consistait à dissoudre une anode en aluminium pour former des hydroxydes d'aluminium avec les hydroxydes produits à la cathode, qui flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspension et purifient l'eau (**Zongo et al., 2009**). En 1946, le procédé réutilisé et mis en œuvre aux États-Unis pour la purification de l'eau potable. En 1956, en Angleterre, Holden a procédé au traitement des eaux des rivières en recourant à des électrodes en fer (**Bouamra, 2018; Holt et al., 1999; Matteson et al., 1995**). En 1972, les restrictions environnementales sur les rejets d'eaux usées ont suscité un regain d'intérêt pour ce procédé, qui a été utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour éliminer les protéines, les microorganismes et les substances solubles. En 1980, des scientifiques russes l'ont utilisé pour

traiter une variété de types d'eaux usées, notamment pour l'élimination des huiles et des émulsions huile-eau. (Holt et al., 1999) Récemment, grâce au développement de méthodes de traitement de l'eau respectueuses de l'environnement, l'EC a gagné en importance et est utilisée pour la clarification, la désinfection et l'élimination de composés inorganiques (Ezechi et al., 2014) et organiques (Asselin et al., 2008). L'EC se distingue par ses coûts d'investissement et d'exploitation compétitifs, ainsi que par son efficacité élevée dans l'élimination de la plupart des polluants.

II.3 Définition

Tel que son nom l'indique, L'EC est une combinaison des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. C'est une méthode innovante qui combine les avantages de plusieurs techniques de traitement de l'eau, telles que la coagulation, la flottation, l'adsorption, la précipitation et les réactions électrochimiques (Titchou et al., 2021). C'est un système de purification de l'eau qui utilise un courant électrique pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques des effluents d'eaux usées, sans ajout de produits chimiques (Ebba et al., 2022; Mao et al., 2023). Cette technique est actuellement très attractive, notamment en raison des nombreux efforts de recherche visant à capturer le carbone et à atténuer les polluants (Al-Qodah et al., 2020). L'EC est une alternative à la coagulation chimique, qui utilise des coagulants métalliques pour purifier l'eau. Dans l'EC, ces coagulants sont introduits dans l'eau par électrodissolution d'électrodes sacrificielles, telles que : l'acier inoxydable (SS), l'aluminium (Al), le fer (Fe) et le Zinc (Zn) (Arora et al., 2018; Ebba et al., 2022; Soonsorn et al., 2018).

II.4 Principe du procédé d'EC

L'EC est un processus dans lequel une tension est appliquée à des anodes sacrificielles, tels que l'aluminium et le fer. La génération de cations métallique à l'anode et d'hydroxydes à la cathode permette la formation de floes d'hydroxydes métalliques décantables. L'adsorption et le piégeage des particules colloïdales se produisent en raison de la plus grande surface des floes (Manikandan & Saraswathi, 2022; Yasri et al., 2020). Durant ce processus, la coagulation, la floculation et le dégagement de gaz se produisent simultanément, contribuant à l'ensemble du processus. Le principe de cette technique d'EC avec les principaux phénomènes se produisant aux électrodes est schématisé dans la **figure II.1**.

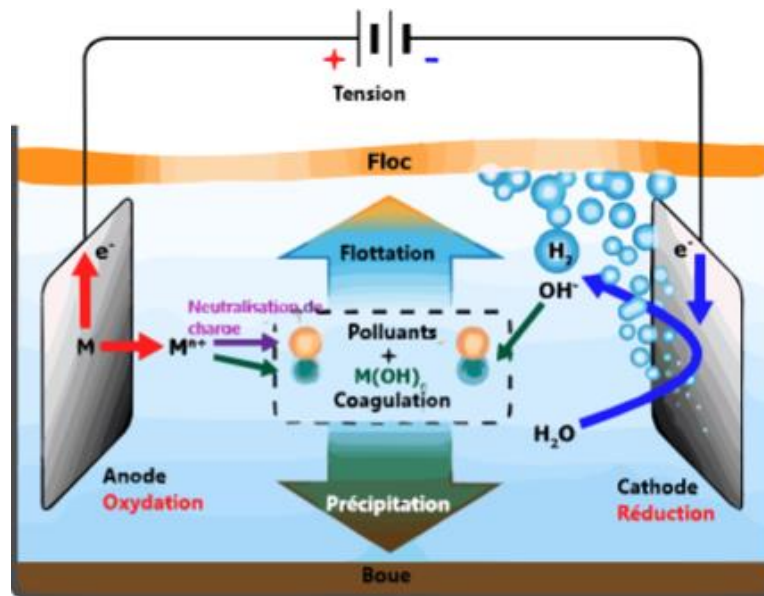


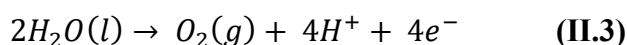
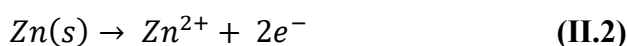
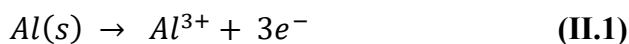
Figure II.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation (Asfaha et al., 2021).

II.5 Réactions électrochimiques aux électrodes

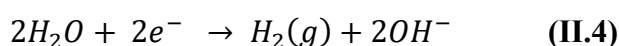
Deux types de réactions sont initiés en EC ; la réaction de dissolution des électrodes métalliques (Al, Fer, Cu, Zn etc.) sous application de courant ou tension extérieure pour former les cations de ces métaux et la seconde réaction c'est celle de l'électrolyse de l'eau.

Lorsque l'EC est réalisée avec des électrodes en aluminium (Al) ou bien en zinc (Zn), comme c'est le cas dans cette étude, les réactions principales suivantes se produisent : (Medvidović et al., 2023)

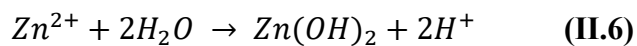
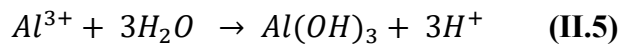
Réactions anodiques :



Réactions cathodiques :



Tous les ions Al^{3+} ou Zn^{2+} produits en solution s'hydratent et réagissent avec l'eau pour former principalement les équations suivantes :



II.6 Conception et différents modes de connexion des électrodes

La conception des électrodes prend différentes formes telles que des plaques, des boules, des sphères à lit fluidisé, du fil, une tige ou un tube. Les plaques planes sont particulièrement pratiques pour l'installation et le nettoyage. Pour les modes de connexions des électrodes, Il en existe trois types qui diffèrent par la manière de connexion ([Asselin et al., 2008](#); [Mao et al., 2023](#); [Tiaiba et al., 2017](#)).

- **Monopolaire en série (MP-S)** : Dans le dispositif EC monopolaire en série, chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée, sans liaisons avec les électrodes externes. Cette configuration est électriquement comparable à une simple cellule avec plusieurs électrodes et interconnexions. Pour ce dispositif en série, une différence de potentiel élevée est nécessaire pour fournir du courant, en raison de la grande résistance des cellules connectées en série. Cependant, le même courant peut traverser toutes les cellules.
- **Bipolaire en série (BP-S)** : Dans cette configuration, seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant, sans qu'il y ait d'interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Cela favorise une installation plus simple et facilite la maintenance. Lorsque le courant électrique traverse les deux électrodes monopolaires, les surfaces non chargées des plaques conductrices se chargent, acquérant une polarité opposée à celle de la face parallèle adjacent. On dit alors que les électrodes sacrificielles sont des électrodes bipolaires.
- **Monopolaire en parallèle (MP-P)** : Cette cellule d'EC est principalement composée de paires de plaques métalliques conductrices, disposées entre deux électrodes parallèles et reliées à une source de courant continu. Ces plaques métalliques sont souvent appelées "électrodes sacrificielles". L'électrode sacrificielle à l'anode réduit le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode. Les électrodes sacrificielles peuvent être fabriquées à partir du même matériau que l'anode ou à partir de matériaux différents.

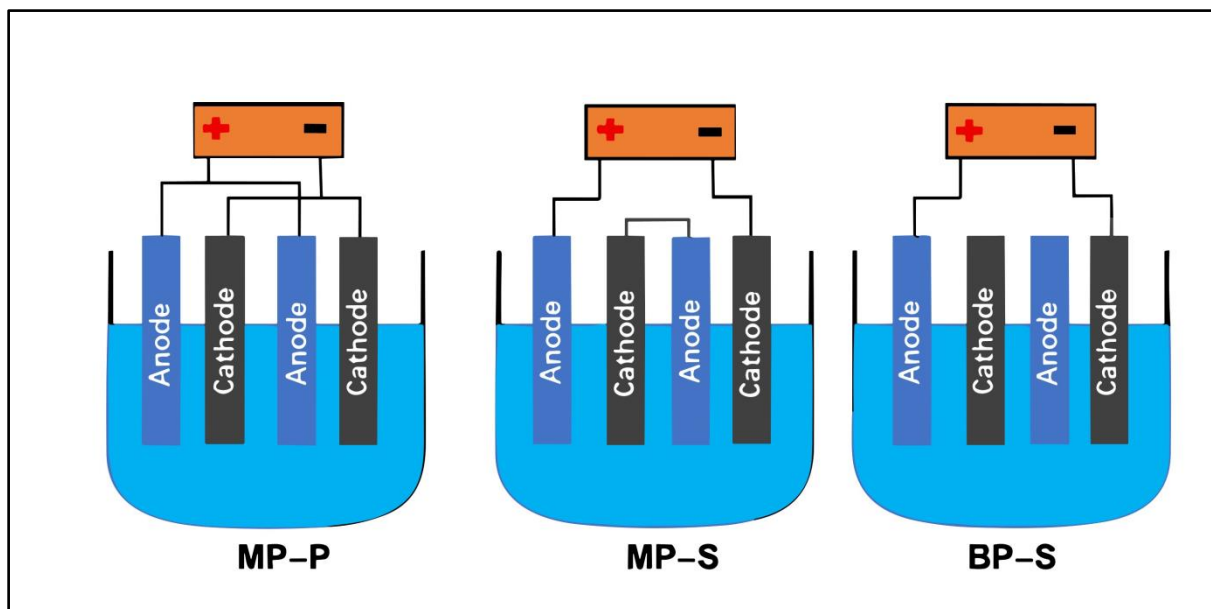


Figure II.2 : Disposition des électrodes dans les cellules d'électrocoagulation (MP-P) Mode parallèle monopolaire (MP-S) Mode série monopolaire (BP-S) Mode série bipolaire.

(Mao et al., 2023)

II.7 Différents modes de circulation

L'EC, utilisée pour éliminer divers contaminants, a été étudiée en modes discontinu ou Batch (Bener et al., 2019) et continu (Y. Chen et al., 2019). L'EC continue pourrait surmonter la passivation des électrodes, un problème majeur de cette technique, ce qui permettrait des économies d'énergie et plus d'efficacité qu'en mode discontinu (Rodrigues et al., 2020; K. Xu et al., 2020). Un réacteur batch, bien que complexe, permet d'étudier diverses conditions opérationnelles et est plus adapté pour l'analyse (Al-Raad & Hanafiah, 2021).

- **Le système Batch :** correspond à un mode discontinu, où l'effluent traité est évacué à la fin de chaque opération. Ce système est couramment employé dans les installations industrielles caractérisées par un faible volume à traiter et une charge polluante élevée. D'après Catonne, 1995, l'inconvénient de ce système réside dans la passivation des électrodes due à la précipitation des hydroxydes sur les anodes en l'absence d'une convection adéquate.
- **Le système continu :** se distingue par une alimentation continue en polluants. En régime permanent, l'effluent s'écoule de manière continue à un débit pouvant être

constant ou variable. Ce procédé est mis en œuvre en cas de volumes de traitement plus importants (Eulmi et al., 2019).

- **Le système continu avec recirculation** : implique la réintroduction de l'effluent traité dans le réacteur. Etant déjà flocculé, cela favorise davantage la coagulation des particules dans le réacteur. Ce mode est utilisé lorsque les volumes à traiter sont importants (Zongo, 2009).

II.8 Paramètres influençant le procédé d'EC

Afin d'optimiser la technique de traitement d'EC pour une eau considérée, il est nécessaire d'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres opératoires ; il peut être cité :

- **Type de courant** :

Les processus d'EC s'appuient généralement sur un courant continu (DC) comme source d'énergie (Lu et al., 2021). Toutefois, une utilisation prolongée peut provoquer une passivation des électrodes, réduisant leur efficacité. Pour pallier ce problème, le courant alternatif pulsé (AC) ou le courant à inversion de polarité (PRC) peuvent être utilisés (Donneys-Victoria et al., 2020). L'AC utilise un courant sinusoïdal, tandis que le PRC modifie la direction d'un courant continu selon une forme d'onde carrée (Lu et al., 2021; Mao et al., 2023). L'AC permet d'obtenir des électrodes plus lisses, tandis que le PRC évite l'encrassement des électrodes et favorise une distribution plus homogène des ions métalliques (Hasani et al., 2019; Kamaraj et al., 2013; Mansoorian et al., 2014). Les mécanismes précis par lesquels la passivation est évitée ou éliminée restent incertains, mais pourraient impliquer l'élimination mécanique des couches de surface par des bulles d'hydrogène gazeux ou la dissolution du métal sous-jacent (Bian et al., 2019; Mao et al., 2023).

- **Densité de courant** :

Le courant (I) joue un rôle crucial dans l'EC. L'EC est généralement conçue en fonction de la densité de courant i , qui est le rapport du courant à la surface de l'électrode S . L'équation de continuité exige que le courant soit conservé entre l'anode et la cathode, ce qui peut entraîner des différences de densité de courant entre les électrodes : (Hakizimana et al., 2017)

$$I = i_A \cdot S_A = i_c \cdot S_c \quad (\text{II.7})$$

La densité de courant régule également les réactions électrochimiques des solutions (par exemple, la flottation électrique, la vitesse de dissolution des électrodes, le dégagement de gaz,

les réactions de l'eau, la cinétique, etc.) (Al-Raad & Hanafiah, 2021). Elle détermine le dosage du coagulant à l'anode et l'évolution de l'hydrogène gazeux (H_2) à la cathode, régis par la loi de Faraday. La densité des bulles affecte l'hydrodynamique du système, qui à son tour influence le transfert de masse entre les polluants, le coagulant et les microbulles de gaz, et enfin dicte le taux de collision des particules coagulées qui aboutit à la formation de floes (Hakizimana et al., 2017). La densité de courant appliquée peut varier considérablement, typiquement entre 0,01 et 880 $A.m^{-2}$. L'augmentation de la densité de courant produit plus de coagulant augmentant ainsi l'efficacité de l'élimination en raison de la génération de floes d'hydroxyde, jusqu'à un certain niveau, en raison de la production accrue de bulles et des réactions secondaires et de la passivation des électrodes (Manikandan & Saraswathi, 2022; Mao et al., 2023). Chen et al., 2020 ont rapporté qu'avec une augmentation de la densité de courant de 18 mA/cm^2 à 52 mA/cm^2 , l'efficacité faradique chutait de 116 % à 80 % dans l'EC avec des électrodes d'aluminium.

- **pH de la solution :**

Le pH est un facteur déterminant qui influence les performances de l'EC, en particulier le mécanisme de coagulation. En effet, il contrôle les espèces métalliques hydrolysées produites dans les milieux réactifs et a une incidence sur les mécanismes prédominants de l'EC. L'élimination optimale des polluants est atteinte à un pH spécifique, qui est déterminé par le matériau d'électrode utilisé. Le premier effet concerne le coagulant en solution, qui présente différentes espèces en équilibre en fonction du pH : les espèces métalliques ioniques, l'hydroxyde monomère et les complexes d'hydroxydes polymères. Les propriétés physicochimiques des coagulants, telles que la solubilité des hydroxydes métalliques, la conductivité électrique des hydroxydes métalliques et la taille des particules colloïdales du coagulant, varient considérablement en fonction du pH. Par conséquent, les milieux neutres et alcalins sont préférés pour la coagulation (Ganesan et al., 2013; Garcia-Segura et al., 2017). Le deuxième effet du pH concerne les modifications de la structure chimique des polluants. En effet, la protonation/déprotonation des groupes fonctionnels des polluants, en fonction de leur pK_a , affecte directement les charges nettes des polluants ainsi que leurs interactions électrostatiques. Cela modifie la double couche et affecte par conséquent la formation des agrégats. En raison de la nature physico-chimique différente des polluants en fonction du pH, ce paramètre doit être optimisé en tenant compte du type de polluant dans son milieu aqueux (Garcia-Segura et al., 2017; Kobya et al., 2010). Le pH de l'effluent après le traitement par EC, pourrait augmenter pour les effluents acides et diminuer pour les effluents alcalins, en

raison de l'effet tampon de l'EC. L'augmentation du pH en milieu acide est due à la production d'hydrogène à la cathode, tandis que la diminution du pH est due à la formation de précipités d'hydroxydes qui libèrent des cations H^+ près de l'anode et à des réactions secondaires comme l'oxydation de l'eau et la production de chlore et son hydrolyse. Cela souligne l'effet tampon de l'EC, qui s'ajoute à celui de l'alcalinité de l'eau. Cet effet est particulièrement important avec les électrodes en aluminium en raison de la formation d'anions aluminate à pH élevé (X. Chen et al., 2000; Hakizimana et al., 2017).

- **Concentration initiale du polluant**

En règle générale, pour une densité de courant donnée, l'efficacité d'élimination d'un polluant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de celui-ci. Par exemple, l'élimination de la DCO d'eaux usées aminées, variait de 18 à 90 % lorsque la concentration initiale en DCO oscillait entre 500 et 20 000 mg/L. Cela est dû au fait que le nombre de floes d'hydroxyde métallique générés par un système d'électrolyse et des conditions de fonctionnement spécifiques peut ne pas être suffisant pour faire sédimenter la quantité plus importante de polluant présente à des concentrations initiales plus élevées (Khanaum & Borhan, 2023).

- **Nature des électrodes :**

L'efficacité du processus EC est fortement influencée par le type du matériau utilisé pour l'électrode. Les électrodes en fer ou en aluminium sont couramment utilisées en raison de leur capacité à coaguler les ions multivalents (Sahu et al., 2014; Titchou et al., 2021). Cependant, d'autres matériaux comme le titane et le zinc ont également prouvé leur efficacité (Safwat & Matta, 2020). Des études récentes ont exploré l'utilisation de déchets métallurgiques comme alternative pour les électrodes. Par exemple, des électrodes fabriquées à partir de déchets métallurgiques compressés ont été utilisées pour éliminer un colorant spécifique dans un réacteur EC, montrant une efficacité similaire aux électrodes commerciales (M. T. Oliveira et al., 2020). En outre, l'utilisation de ces déchets peut rendre la technologie EC plus rentable et plus performante, tout en résolvant le problème de la passivation des électrodes. Dans une autre étude, il a été démontré que les canettes d'aluminium recyclées étaient plus efficaces que les électrodes en aluminium commerciales pour éliminer un certain nombre de colorants, atteignant une efficacité d'élimination de 100% en seulement 25 minutes (Amri et al., 2020; Titchou et al., 2021).

- **Distance inter- électrode :**

La distance entre les électrodes dans un système électrochimique a un impact significatif sur divers éléments, tels que le mouvement de l'eau, la turbulence, le transfert de masse, les dimensions du réacteur EC et la consommation d'énergie (Song et al., 2017). Une distance réduite entre les électrodes peut diminuer la résistance de la solution et la consommation d'énergie. Cependant, si cette distance est trop faible, l'efficacité peut être réduite en raison d'un transfert de masse insuffisant. À l'inverse, une distance plus grande entre les électrodes peut entraver le transfert de masse et le mouvement des espèces, ce qui ralentit la vitesse de réaction (Titchou et al., 2021). Il est généralement recommandé d'avoir une distance inter-électrodes de 0,5 à 3,0 cm pour les processus EC. Cette plage permet de minimiser la consommation d'énergie et le temps de réaction tout en assurant un transfert de masse inter-électrode approprié (Bouguerra et al., 2015).

- **Effet de la conductivité :**

La densité de courant dans un système EC dépend fortement de la conductivité et de la force ionique de l'eau à traiter. Une conductivité plus élevée peut améliorer l'efficacité de la densité de courant, réduire le temps de traitement et diminuer la consommation d'énergie. Le NaCl est couramment utilisé pour augmenter la conductivité, et les anions chlorure peuvent aider à minimiser les effets négatifs des autres anions et contribuer à la dégradation des polluants (Hakizimana et al., 2017). L'ajout de sels électrolytiques à une solution présente deux avantages principaux. D'une part, l'augmentation de la force ionique de la solution conduit à une compression de la double couche. D'autre part, cela réduit la résistance ohmique du milieu, ce qui permet une plus grande circulation de courant à travers la cellule sous le même potentiel appliqué (Titchou et al., 2021). Cependant, il y a des limites à l'augmentation de la conductivité, en particulier dans le traitement des eaux usées et de l'eau potable, en raison des normes qui doivent être respectées. Ces normes fixent la concentration maximale en chlorure dans les effluents industriels à 250 mg/L.

- **Effet de la température :**

La température peut avoir un impact sur l'efficacité de l'élimination des contaminants par le processus EC. Une température plus élevée peut favoriser la dissolution de l'anode, ce qui améliore l'efficacité en augmentant la mobilité des ions et en facilitant leur interaction avec le matériau coagulé (Al-Raad & Hanafiah, 2021; Titchou et al., 2021). Al-Raad et al., (2020)

ont mené une étude sur l'effet de la température sur l'élimination du Brome, Chlorure, TDS et sulfates. Ils ont observé une amélioration significative de l'efficacité d'élimination lorsque la température augmentait de 25 à 45 °C. Des taux d'élimination du Br sont passés de 91% à 94,5%, celle du Cl⁻ de 90% à 95%, du TDS de 91% à 94,5% et celle des SO₄²⁻ de 89% à 92% (Al-Raad et al., 2020). Une augmentation de la température du solvant peut augmenter la cinétique des particules et les collisions, ce qui entraîne un transfert de masse plus important. Cependant, une température supérieure à 50°C n'est pas rentable et l'élimination du polluant est minime (Al-Raad et al., 2020; Al-Raad & Hanafiah, 2021).

II.9 Principales lois d'électrolyse

Le procédé d'EC implique divers phénomènes chimiques, physiques et électrochimiques qui sont régis par des lois classiques formulés et connus ; parmi celles-ci on peut citer :

- **Loi de Faraday**

En prenant en compte uniquement les réactions chimiques d'oxydation du métal et l'oxydoréduction de l'eau aux électrodes dans le réacteur, il est possible d'évaluer la quantité de métal dissous et d'hydrogène produit pendant une période d'électrolyse sous un courant I. Afin d'accomplir cela, la loi de Faraday est mise en œuvre :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A)

t : durée d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹)

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée (3 pour Al et 2 pour Zn).

Selon la loi de Faraday sur l'électrolyse (équation (II.8)), on peut estimer que la quantité de coagulant générée électrochimiquement par EC est proportionnelle à la quantité de charge traversant le réacteur. La plupart des expériences décrites dans la littérature sont effectuées en

mode galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant, pour assurer une distribution efficace du coagulant (Ingelsson et al., 2020).

- **Rendement faradique et rendement énergétique**

L'efficacité faradique (R_F), souvent utilisée pour évaluer les performances de l'EC, est le rapport entre la masse du coagulant mesurée expérimentalement et la masse théorique prédite par la loi de Faraday (Eq. (II.9)). Cette efficacité est déterminée en mesurant la quantité de métal libérée au cours de l'expérience : (Ingelsson et al., 2020)

$$R_F (\%) = \frac{\text{Coagulant observé}}{\text{Coagulant théorique}} = \frac{n F m}{I t M} * 100\% \quad (\text{II.9})$$

Soit la réaction électrochimique :



Avec :

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

γ_P : nombre de mole de P produites.

Si cette réaction est la seule à se produire, la loi de Faraday indique que la production de γ_P moles de P nécessite le transfert de γ_P moles d'électrons, ce qui implique la nécessité d'une quantité d'électricité Q_0 :

$$Q_0 = n \cdot N \cdot e_0 = nF \quad (\text{II.11})$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

e_0 : la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Dans ce contexte, le courant d'électrolyse est entièrement consommé par cette réaction. Cependant, lorsqu'il y a plusieurs réactions électrochimiques qui se produisent simultanément, le rendement faradique est évalué en fonction de la réaction **II.10**.

Le rendement en courant ou rendement faradique R_F :

$$R_F = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_P \text{ moles de } P}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} = \frac{I_{\text{théorique}} * t}{I_{\text{consommée}} * t} \quad (\text{II.12})$$

Le rendement énergétique R_E :

$$R_E = \frac{\text{Energie minimale nécessaire pour produire } \gamma_P \text{ moles de } P}{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}} = \frac{I_{\text{théorique}} * E_{Eq}}{I_{\text{consommée}} * E_{App}} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_{0(\text{anode})} - E_{0(\text{cathode})}$) ou E_0 sont les potentiels d'abandon des électrodes ($i=0$)

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rendement des tensions R_T est représenté par le rapport E_{Eq}/E_{App} . Par conséquent, le rendement énergétique peut également être exprimé comme :

$$R_E = R_F * R_T \quad (\text{II.14})$$

- **Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse**

Au cours d'une électrolyse, la tension E_{App} nécessaire pour alimenter la cellule est la somme de plusieurs termes. De nombreux chercheurs ont expliqué de différentes manières la relation entre ces composants dans l'équation. Cette tension est principalement due à trois composants (**figure II.3**) : (**Bard et al., 1983; Mouedhen et al., 2008; Persin & Rumeau, 1989; Trémillon, 1993**)

- Le potentiel thermodynamique (E_0), nécessaire à la réaction, est un facteur qu'on ne peut pas restreindre.
- Les surtensions d'électrodes (η) sont influencées par les caractéristiques des espèces à hydrolyser ainsi que par les propriétés des électrodes utilisées. Cela inclut les surtensions d'activation ou de transfert (η_t), de diffusion (η_d), de concentration (η_c) et de résistance (η_r).
- La chute ohmique IR est principalement déterminée par la distance entre les électrodes et la conductivité de la solution. L'énergie perdue est alors transformée sous forme de chaleur.

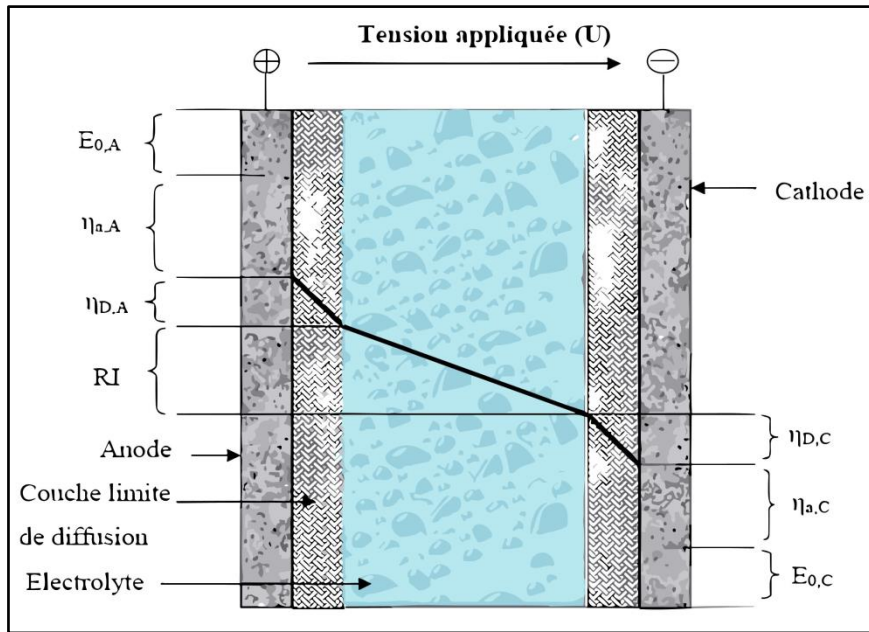


Figure II.3 : Décomposition de la tension de cellule électrochimique (Tiaiba, 2019).

La tension qui appliquée aux bornes des électrodes est exprimée par :

$$U = U_0 + \sum \eta + IR \quad (\text{II.15})$$

Où :

U : tension aux électrodes.

U_0 : potentiel d'équilibre du couple redox.

$\sum \eta$: somme des surtensions.

IR : chute ohmique (résistance de la solution).

U_0 représente la différence entre les potentiels de réduction de l'anode et de la cathode lorsque le courant est nul. Il s'agit du potentiel théorique nécessaire pour que les réactions d'oxydoréduction se produisent. La somme des surtensions ($\sum \eta$) exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes, décrivant les différentes étapes de la réaction électrochimique (X. Chen et al., 2002). La chute ohmique IR est liée à la composition de la solution et à sa conductivité. Dans le cas des électrodes planes, l'équation suivante peut être écrite :

$$IR = \frac{I \cdot d}{S \cdot \kappa} \quad (\text{II.16})$$

Où :

I : L'intensité de courant imposée (A)

d : La distance entre les électrodes (cm)

κ : La conductivité de la solution ($S \cdot cm^{-1}$)

S : Surface active de l'électrode (cm^2)

Rappelons que la densité de courant j est :

$$J = \frac{I}{S} \quad (\text{II.17})$$

« I » étant le courant appliqué par rapport à la surface « S » de l'électrode sacrificielle

- **La consommation électrique d'énergie et le Coût d'exploitation.**

Le processus d'EC est influencé par plusieurs facteurs, dont le temps d'électrolyse, la quantité de courant, la tension appliquée et le volume de la solution électrolytique. Ces éléments sont interdépendants et leur relation mathématique détermine la consommation d'énergie (Eq.(II.18)) : (AlJaberi et al., 2023)

$$\text{Energie consommée (kWh/m}^3) = \frac{U \cdot t \cdot I}{V \cdot 1000} \quad (\text{II.18})$$

Où la tension appliquée U est en volts, I désigne le courant appliqué en ampères, t désigne le temps d'électrolyse en heures et le volume d'eau à traiter (m^3) est V.

Plusieurs facteurs influencent cette consommation d'énergie :

- La conception du réacteur, la composition et l'agencement des électrodes, ainsi que la distance entre elles.
- Le type de matériau métallique des électrodes.
- La vitesse de formation du floc : une formation plus rapide entraîne une consommation d'énergie plus faible.
- La nature de la solution électrolytique et la quantité de polluant, qui ont une forte influence sur la consommation d'énergie.
- Le pH, qui est lié à la formation d'hydroxyde métallique.

- **Le coût d'exploitation**

Les dépenses opérationnelles comprennent généralement l'électricité, la fabrication des électrodes, la main-d'œuvre, l'entretien et les coûts d'élimination des boues. En théorie, la

consommation d'électricité et d'électrodes pour le traitement est déterminée par la relation suivante (Khanaum & Borhan, 2023) :

$$\text{coût d'exploitation} = \alpha * \text{Coût}_{\text{Energie}} + \gamma * \text{Coût}_{\text{Electrodes}} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Coût}_{\text{Energie}} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{V.I.t_{EC}}{\text{Vol}_{\text{eau}}} \quad (\text{II.20})$$

$$\text{Coût}_{\text{Electrodes}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{I.t_{EC}.M_W}{z.F.\text{Vol}_{\text{eau}}} \quad (\text{II.21})$$

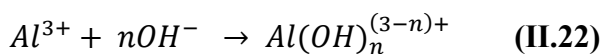
Où α et γ sont le prix unitaire de l'électricité et des électrodes ; V est la tension appliquée, I est le courant (A), t_{EC} est la durée de fonctionnement (s ou h) et Vol_{eau} est le volume d'eau à traiter.

II.10 Chimie du zinc et de l'aluminium

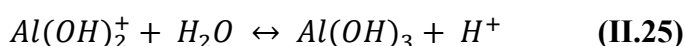
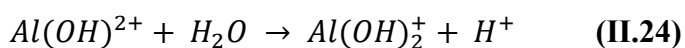
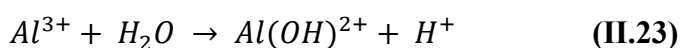
Etant donné que cette étude avait pour objectif d'utiliser les électrodes d'aluminium et de zinc alors il est essentiel d'avoir une connaissance approfondie des propriétés chimiques et électrochimiques de ces deux métaux.

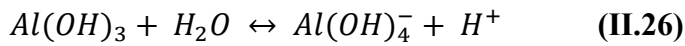
- **Aluminium**

L'aluminium est fréquemment utilisé sous forme d'alliages, les caractéristiques de ces derniers étant conditionnées par les éléments qui y sont ajoutés. Il y a sept catégories d'alliages d'aluminium, classées en fonction de l'élément d'addition. L'aluminium réagit avec l'air pour créer un oxyde protecteur, Al_2O_3 , qui empêche l'aluminium pur de réagir avec l'eau. L'utilisation d'alliages limite ce phénomène. En solution aqueuse, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, mais pour simplifier l'écriture, on l'écrit Al^{3+} . Lors de sa réaction avec l'eau, l'ion Al^{3+} attire les ions OH^- pour former divers complexes anioniques, cationiques ou neutres, comme illustré dans la réaction suivante :



Les ions hydroxydes sont issus de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En se limitant aux espèces mononucléaires, les réactions de Al^{3+} peuvent être résumées comme suit :





En se basant sur ces réactions, il est possible de déterminer quelles espèces d'aluminium prédominent en fonction du pH (Figure II.4-5). Pourbaix (1963) a créé des diagrammes potentiel-pH pour de nombreux métaux, permettant de déterminer leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E dans le cadre de réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique (Tiaiba, 2019).

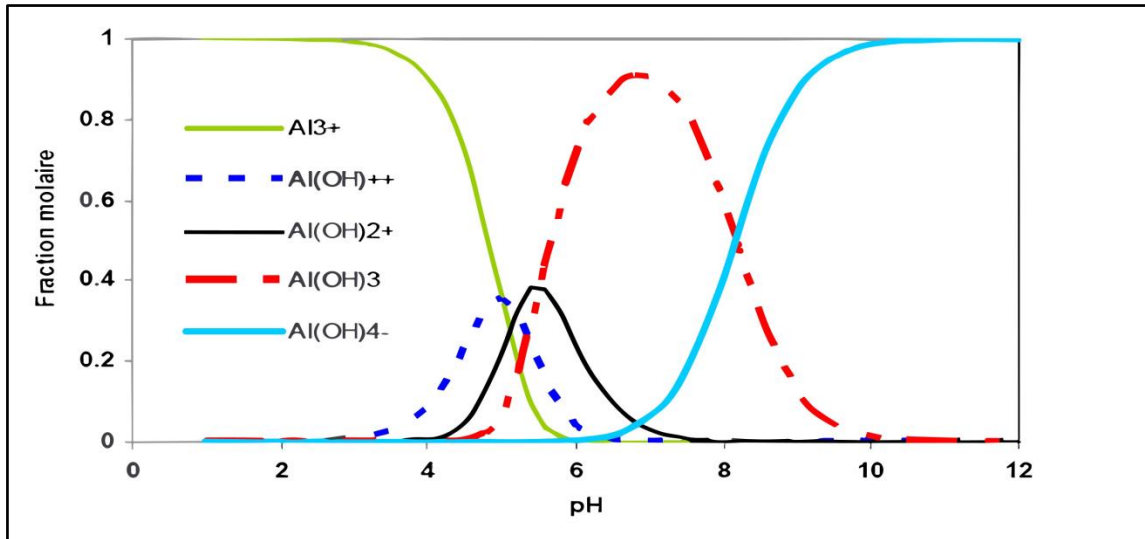


Figure II.4 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) (Tiaiba, 2019)

Ce diagramme peut être interprété de la manière suivante :

- A pH < 3 : L'Aluminium se présente principalement sous la forme trivalente Al³⁺. Cependant, cette forme monomérique devient moins importante dans un environnement moins acide (pH supérieur à 6). La forme ionique [Al(OH)]²⁺ commence à apparaître à des pH d'environ 3 et atteint une concentration maximale (représentant 20% de l'Al présent) à un pH de 5.
- Dans la gamme de pH de 5 à 8, l'espèce prédominante en solution est Al(OH)₃, atteignant son pic autour d'un pH de 6,5. La solubilité de l'aluminium trivalent est presque nulle dans cette gamme de pH, cependant, sa réaction avec les ions OH⁻ en solution permet la formation de composés solubles tels que les cations [Al(OH)₂]⁺ et [Al(OH)₂]⁺.

L'ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ commence à se former autour d'un pH de 6 et atteint son maximum (90% de l'aluminium présent dans la solution) à un pH de 9,5, le reste de l'aluminium étant sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$.

- Dans un environnement alcalin (pH supérieur à 11), deux complexes anioniques, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$, sont présents. Ces complexes deviennent les espèces dominantes lorsque le pH dépasse 12.

Pour expliquer les phénomènes à l'interface de l'électrode (corrosion, passivation, etc.), un autre diagramme de Pourbaix Potentiel-pH est proposé (**figure II.5**). Les espèces solides de l'aluminium comprennent Al , Al_2O_3 hydraté, Al_2O_3 anhydre et $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les espèces ioniques impliquent Al^{3+} et AlO_2^- . L'alumine, un oxyde amphotère, a une solubilité minimale lorsque le pH est compris entre 6 et 8. Sa solubilité augmente en milieu acide et basique. Entre un pH de 3 et 9, l'alumine subit un phénomène de passivation, formant une couche qui protège les électrodes de l'oxydation. Les domaines Al^{3+} et AlO_2^- sont associés à l'oxydation du métal en espèces solubles. Le domaine Al indique que le métal est immunisé. En maintenant l'aluminium à un potentiel dans ce domaine, on peut empêcher son oxydation.

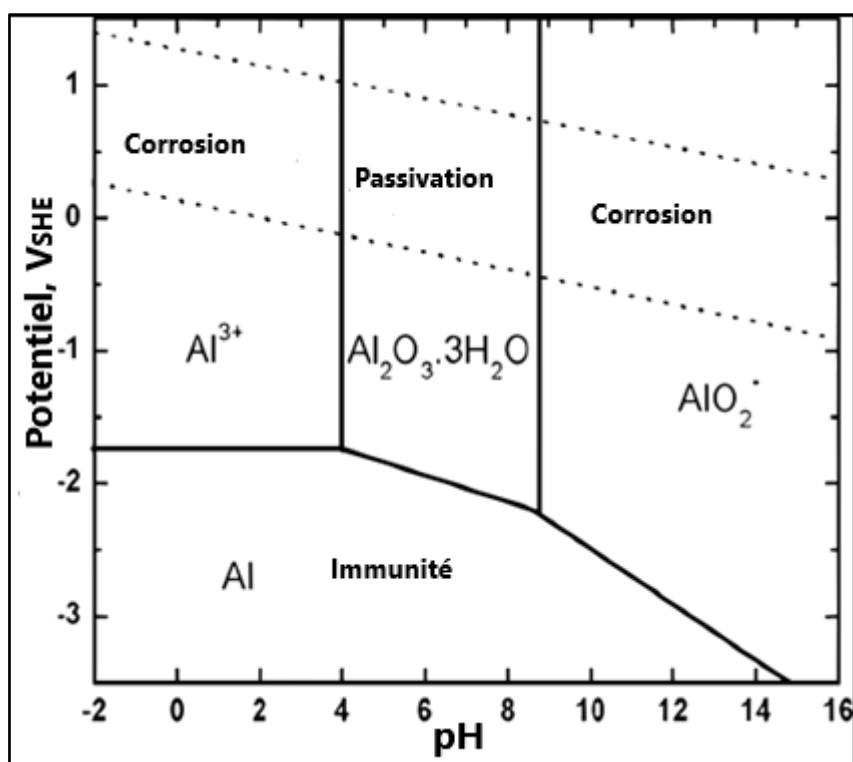
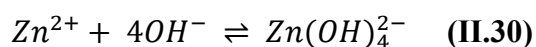
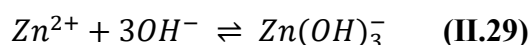
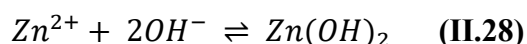
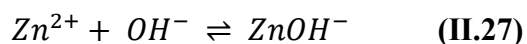


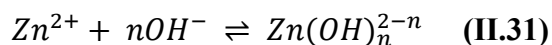
Figure II.5 : Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium (Pourbaix, 1963).

- **Zinc**

Le zinc, qui se classe quatrième en termes de production et de consommation mondiale après le fer, l'aluminium et le cuivre, est l'un des métaux les plus couramment utilisés. Le zinc, a un potentiel d'oxydo-réduction standard de -0,76 V par rapport à l'ESH, se dissout de préférence lorsqu'il est en contact avec le fer, lui conférant ainsi un caractère sacrificiel. En dépit de son faible potentiel redox, le zinc peut être déposé dans un milieu aqueux par électrolyse, grâce à une surtension élevée liée à la cinétique de la réaction de réduction des protons sur le zinc. Ses applications se répartissent en six catégories principales : revêtements, alliages de fonderie, éléments d'alliage dans le laiton et autres alliages, alliages de zinc corroyés, etc. Ces alliages modifient les caractéristiques du zinc. Lorsqu'il est exposé à l'air, le zinc forme un oxyde protecteur, ZnO, qui empêche toute réaction supplémentaire du zinc pur avec l'air. En présence d'eau, le zinc réagit facilement avec les acides non oxydants pour produire des ions zinc (II) et libérer de l'hydrogène. L'ion zinc divalent est généralement représenté sous sa forme hydratée, $Zn(H_2O)_6^{2+}$, mais pour simplifier, on l'écrit simplement Zn^{2+} . L'ion Zn^{2+} interagit avec les ions OH^- dans l'eau pour former une variété de complexes, comme illustré par les réactions suivantes :



Ces réactions peuvent être résumées comme suit :



Selon le diagramme de Pourbaix pour le Zn en solution à différents pH, une multitude d'espèces peuvent être présentées (**figure II.6**).

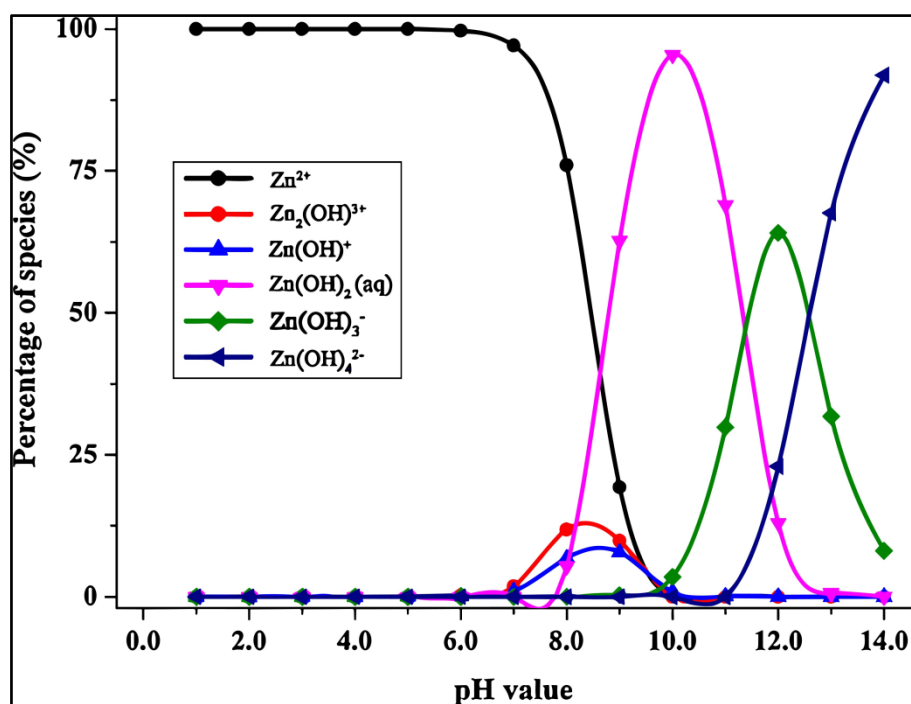


Figure II.6 : Diagramme de prédominance des espèces du zinc en fonction du pH
(J. Liu et al., 2016).

Pour chaque valeur ou plage de pH, des espèces en Zn peuvent être observées.

- À un pH inférieur à 6, le zinc est principalement sous la forme bivalente Zn^{2+} . Cette forme monomérique devient négligeable dans un environnement plus basique (pH supérieur à 9,5). Lorsque le pH est de 8,0, le Zn^{2+} représente environ 76 % de la teneur totale en ions.
- La forme ionique $Zn(OH)^+$ commence à apparaître à un pH d'environ 6 et atteint une concentration maximale à un pH de 8,5.
- Le zincite (ZnO) commence à coaguler lorsque le pH dépasse 6. Par la suite, en fonction du pH, les espèces dominantes dans les précipités sont en équilibre avec différents monomères solubles. Par exemple, le ZnO est en équilibre avec le Zn^{2+} jusqu'à un pH de 8,5.
- Dans la plage de pH de 8,5 à 11,5, l'espèce la plus courante en solution est l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, qui atteint un maximum de 95 % à un pH de 10,2. Les cations $Zn(OH)^+$ sont également présents.
- L'ion $Zn(OH)_3^-$ commence à se former à un pH de 9,5 et atteint un maximum de 60 % du zinc présent dans la solution à un pH de 11,8. Le reste du zinc est sous la forme d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ et de $Zn(OH)_4^{2-}$.

- En milieu alcalin (pH supérieur à 12,5), on trouve deux complexes anioniques, $Zn(OH)_3^-$ et $Zn(OH)_4^{2-}$, qui deviennent majoritaires à un pH supérieur à 13.

Comme pour l'aluminium la présentation du diagramme de Pourbaix pour expliquer la corrosion et la passivation du Zn, montre (**figure II.7**) que selon le pH en solution, les espèces solides de Zn comprennent Zn, ZnO et $Zn(OH)_2$. Les espèces ioniques impliquent Zn^{2+} et ZnO_2^{2-} . En milieu basique une passivation est observée entre pH 8 et 12 ; formant une couche qui protège les électrodes de l'oxydation. Les domaines Zn^{2+} et ZnO_2^{2-} sont associés à l'oxydation du métal en espèces solubles. Le domaine Zn indique que le métal est immunisé. En maintenant le Zn à un potentiel dans ce domaine, on peut empêcher son oxydation.

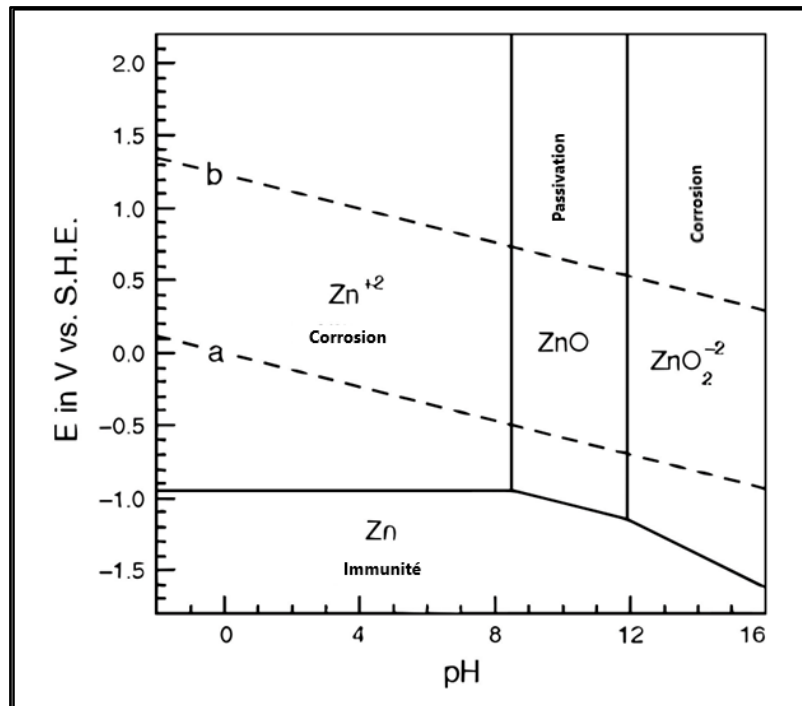


Figure II.7 : Diagramme de Pourbaix du zinc (Pourbaix, 1963).

II.11 Avantages et inconvénients du procédé d'EC

L'EC présente à la fois des avantages et des inconvénients, que nous allons énumérer brièvement (Bennajah, 2007; Mollah et al., 2001).

Les avantages :

- L'EC est une technique qui nécessite un équipement simple et est facile à manipuler, offrant une latitude opérationnelle suffisante pour gérer la plupart des problèmes rencontrés lors de son fonctionnement.
- L'eau traitée par l'EC est claire, incolore et sans odeur.
- Les boues produites par l'EC sont généralement faciles à déposer et à déshydrater, car elles sont principalement composées d'oxydes/hydroxydes métalliques. De plus, c'est une technique qui produit une faible quantité de boues.
- Les floccs produits par l'EC présentent des similitudes avec les floccs chimiques, cependant, ils se distinguent généralement par leur taille plus importante, une teneur en eau liée moindre, une résistance accrue aux acides, une plus grande stabilité, ce qui permet une séparation plus efficace par filtration.
- L'EC génère un effluent présentant une teneur en solides dissous totaux (TDS) plus faible que celle obtenue avec des traitements chimiques. Lorsqu'il est envisagé de réutiliser cette eau, la faible concentration en TDS joue un rôle essentiel dans la diminution des coûts associés à son traitement.
- L'EC présente une efficacité notable dans l'abattement de divers et composés dissous tels que la DCO, les MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- Le processus EC a l'avantage d'éliminer les particules colloïdales les plus petites, en les mettant en mouvement plus rapidement grâce à l'application d'un champ électrique, ce qui facilite leur coagulation
- Le processus EC permet d'éviter l'utilisation de produits chimiques, ce qui élimine la nécessité de neutraliser les excès de ces produits chimiques et réduit le risque de pollution secondaire lié à l'ajout de ces substances à forte concentration, comme c'est le cas lors de la coagulation chimique des eaux usées
- Les bulles de gaz produites pendant le processus d'électrolyse peuvent entraîner les polluants vers la partie supérieure de la solution, facilitant ainsi leur concentration, leur collecte et leur élimination.
- Les processus électrolytiques dans la cellule EC sont contrôlés électriquement sans pièces mobiles, ce qui réduit la nécessité d'entretien.

- La technique EC peut être mise en œuvre de manière pratique dans les régions rurales où l'électricité n'est pas disponible, grâce à l'utilisation d'un panneau solaire connecté à l'unité, ce qui peut permettre d'assurer le bon déroulement du processus.
- La technique d'EC peut être efficacement combinée avec d'autres techniques de traitement.

Les inconvénients

- Les "électrodes sacrificielles" se dissolvent dans les courants d'eaux usées en raison de phénomènes d'oxydation et nécessitent un remplacement régulier.
- L'usage de l'électricité peut s'avérer coûteux dans de nombreux endroits.
- Un revêtement d'oxyde imperméable peut se développer sur la cathode, ce phénomène pouvant entraîner une réduction de l'efficacité de l'unité EC.
- Il est impératif que la suspension des eaux usées présente une conductivité élevée.
- Dans certains cas, l'hydroxyde gélatineux peut avoir tendance à se solubiliser.

II.12 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été décrit d'une manière détaillée la technique d'EC faisant l'objet de cette étude. Le principe, les réactions aux électrodes et modes de connexions avec les différents modes de circulation de l'effluent dans le réacteur ont été explicités pour montrer l'intérêt d'appliquer cette technique d'EC et son aptitude à éliminer les polluants les plus récalcitrants. Comme toute technique de traitement L'EC est influencé par différents paramètres opératoires comme le pH, types et espaces entre les électrodes, concentration du polluant etc. Tous les paramètres influençant cette technique ont été présentés. Les lois régissant le procédé avec leurs équations, ont été formulées. Comme les électrodes choisies dans cette étude sont l'aluminium et le Zinc, alors ces métaux ont été décrits physico-chimiquement avec leurs phénomènes de corrosion et passivation. Les avantages mentionnés et le peu d'inconvénients prédisent une application rentable de cette technique d'EC.

Chapitre III :

L'adsorption

III.1 Introduction

La technique d'adsorption est couramment utilisée pour la purification des effluents liquides industriels et possède des applications notables dans les domaines environnemental et pharmaceutique. L'objectif de ce chapitre est de fournir une compréhension globale de ce processus en présentant la définition de l'adsorption, ses étapes, et les paramètres influençant son efficacité dans le traitement des eaux. Pour mieux appréhender les mécanismes d'adsorption, l'aspect thermodynamique de l'adsorption.

III.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption, terme introduit par le physicien allemand Kayser en 1881, désigne le processus par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur une surface solide, contrairement à l'absorption où les molécules pénètrent dans une substance (**figure III.1**) ([Bouaziz, 2023](#); [Gaballah & Kilbertus, 1998](#)). Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës (gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide) et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures ou mélanges. L'adsorption, qui peut être de nature physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu ([Bouchelkia, 2015](#)), est crucial pour la séparation et la purification des gaz et des liquides, notamment dans les industries pétrolières, chimiques et pharmaceutiques. L'adsorption se caractérise par l'augmentation de la densité d'un adsorbat à la surface d'un adsorbant, souvent solide, permettant ainsi l'élimination sélective des composants dissous d'une solution aqueuse ([Swenson & Stadie, 2019](#)).

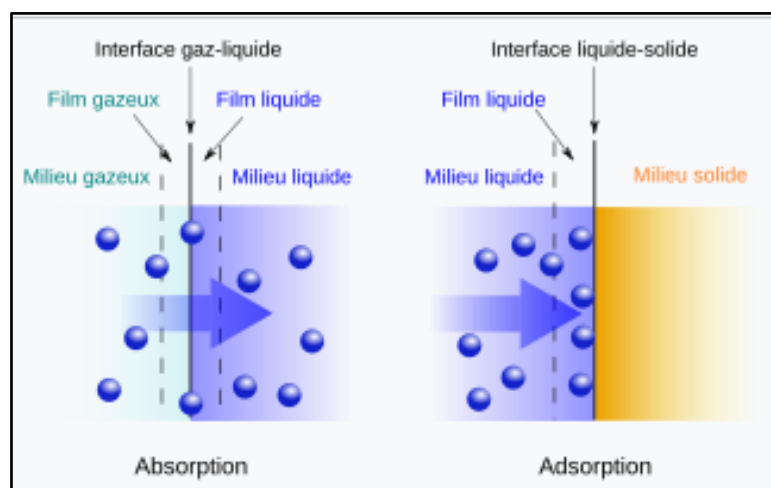


Figure III.1 : Différences de principe entre l'adsorption et l'absorption ([Polimann, 2019](#)).

III.3 Type d'adsorption

L'adsorption se produit lorsque les conditions énergétiques ou cinétiques permettent aux molécules de se fixer à la surface de l'adsorbant. En fonction des forces qui régissent les interactions adsorbant-adsorbat, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique) (**figure III.2**). De manière générale, différencier ces deux processus n'est pas aisé.

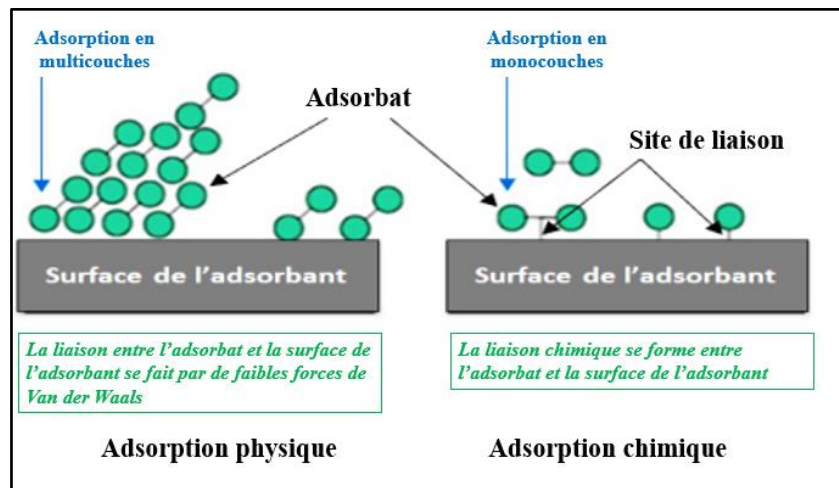


Figure III.2 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique (**Bouaziz, 2023**).

III.3.1 Physisorption

L'adsorption physique, un processus rapide et réversible, se produit à basse température lorsque les molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant en formant des multicouches, avec des chaleurs d'adsorption de 20 à 40 kJ/mol (**Gil, 2023**). Ce phénomène exothermique est assuré par la combinaison des interactions électrostatiques et des forces de Van der Waals, qui sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou des ions (zéolithes). Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface (**Karge & Weitkamp, 2008; Lahn et al., 2020**). La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Des situations intermédiaires peuvent survenir, notamment avec une chimisorption faible (**Atif et al., 2022**).

III.3.2 Chimisorption

La chimisorption résulte de l'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat par des liaisons chimiques ioniques ou covalentes, provoquant un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui détruit l'individualité des molécules et forme un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène irréversible, favorisé par une augmentation de température, se caractérise par des chaleurs d'adsorption élevées (100-500 kJ/mol) et se produit uniquement en monocouche (Gil, 2023). La chimisorption est très spécifique, avec des forces de liaison fortes et des enthalpies d'adsorption élevées, et peut impliquer la formation et la rupture de liaisons chimiques, rendant les valeurs d'enthalpie généralement négatives (exothermiques), mais elles peuvent également être positives (endothermiques) dans des cas particuliers (Banerjee & Regalbuto, 2020; J. Song et al., 2015). Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption (Sarrai Abdelaziz, 2018).

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

III.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se manifeste par une réduction globale de la concentration d'un ou plusieurs éléments dans la phase liquide. Ces éléments sont capturés à la surface et/ou dans les pores de l'adsorbant. Ce processus résulte d'une série d'étapes intermédiaires. Pour qu'un adsorbat atteigne son site d'adsorption, il doit traverser au moins quatre étapes, comme décrit ci-dessous (figure III.3) (Bouaziz, 2023; Hu et al., 2022):

1. **Diffusion en vrac** : l'adsorbat se déplace de la phase liquide externe vers la phase liquide proche de la surface de l'adsorbant.
2. **Diffusion externe** : l'adsorbat traverse le film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant.
3. **Diffusion interne** : l'adsorbat migre de la structure poreuse de la surface externe de l'adsorbant vers le site actif interne.
4. **Réactions d'adsorption** : l'adsorbat se fixe aux sites actifs internes. Une fois adsorbé, il devient immobile.

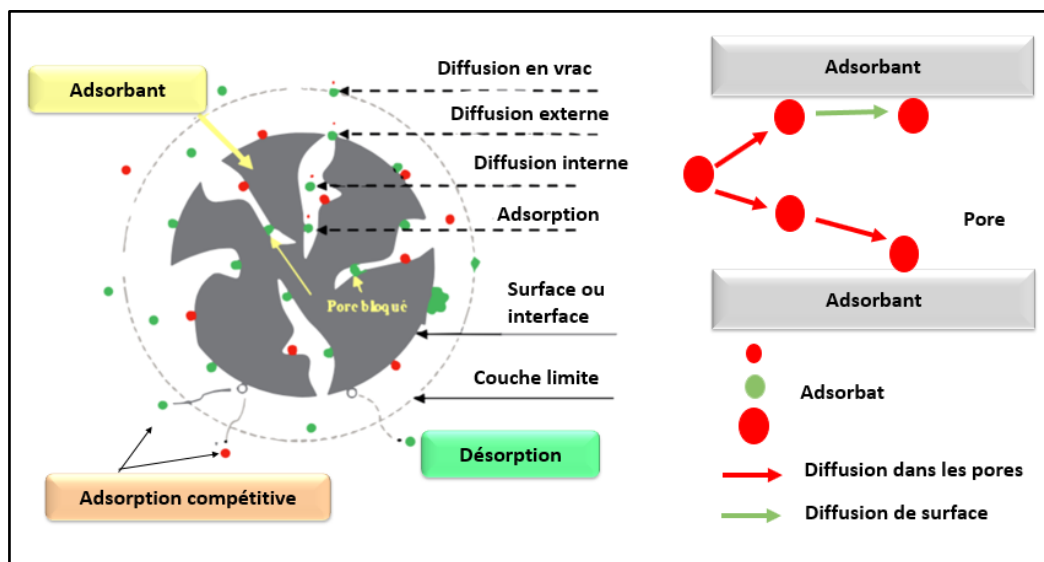


Figure III.3 : Schéma des étapes de transfère de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.

(Hu et al., 2022)

III.5 Les matériaux Adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey & Keller, 2001). Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. La structure et la « philosophie » des adsorbants ont évolué au fil du temps pour s'adapter aux différents types de polluants à éliminer

Deux types d'adsorbants seront détaillés.

- **Adsorbants industriels**

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Le charbon actif est largement utilisé pour éliminer divers polluants grâce à son efficacité élevée et sa grande surface spécifique ($300\text{-}2500 \text{ m}^2/\text{g}$) et de ses interactions hydrophobes. Cependant, son coût opérationnel élevé ($2000\text{-}4000$ à $20\ 000\text{-}22\ 000 \text{ USD/tonne}$) limite son utilisation généralisée (Almeida-Naranjo et al., 2023; Sophia A. & Lima, 2018).

- **Bioadsorbants**

Après le boom économique des années 1970, où le coût n'était pas un problème majeur, la crise économique des années 2000 et les exigences de développement durables ont poussé les chercheurs à explorer des alternatives moins coûteuses. Ainsi, divers matériaux ont été testés comme adsorbants potentiels pour le traitement des eaux usées. La sélection des adsorbants se base sur deux critères principaux : (i) un faible coût et des propriétés d'adsorption satisfaisantes (comme la capacité, la réutilisation et l'utilisation industrielle) et (ii) un impact environnemental minimal, en privilégiant des matériaux naturels, biodégradables et non toxiques (Kyzas & Kostoglou, 2014). Les bio-adsorbants sont des adsorbants non conventionnels et alternatifs qui ont prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. Tous les bio-adsorbants présentent un grand intérêt car ils sont abondants dans la nature, disponibles en grande quantité, peu coûteux et possèdent un potentiel en tant que matériaux complexants grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs structures particulières. Il est cependant crucial de souligner leurs propriétés physico-chimiques : non toxiques, biodégradables, biocompatibles, écologiques, hydrophiles, poreux avec une grande résistance mécanique et une surface spécifique élevée. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires avec de nombreuses fonctions chimiques très réactives (Crini, 2005; Crini et al., 2019; Grini, 2015). La littérature propose une vaste gamme de bio-adsorbants, rendant difficile l'établissement d'une liste exhaustive. Parmi les exemples notables, on trouve les déchets agricoles et les sous-produits des industries forestières, tels que les déchets de thé, le café, les coquilles de noisettes, les coques d'arachides, la sciure,

les écorces, les coques de noix de coco, les écorces de riz, les fibres de laine, et les feuilles de cactus (Crini et al., 2019; Morin-Crini et al., 2018; Vandebossche et al., 2015). Dans le **tableau III.2**, nous avons présenté les caractéristiques, les avantages et les limites de certains adsorbants non conventionnels et conventionnels.

Tableau III.2 : Principaux matériaux commerciaux, conventionnels et émergents pour l'élimination des contaminants par des procédés d'adsorption (Crini et al., 2018).

Adsorbant	Caractéristiques/avantages/mécanismes	Limitations
Charbons activés	Les adsorbants les plus efficaces de l'industrie (le charbon de bois est le matériau le plus ancien connu dans le domaine des eaux usées).	Coût initial du carbone
Charbon actif en poudre (PAC)	Les adsorbants poreux à grande surface	Plus la qualité est élevée, plus le coût est important
	Matériau polyvalent	Les performances dépendent du type de carbone utilisé
	Deux formes principales : les formes en poudre (PAC) à utiliser en mode Batch ou discontinu et les formes granulaires (GAC) à utiliser dans les colonnes (plus adaptables à la mise en contact continue).	Processus non sélectif
Charbon actif en grains (CAG)	PAC : utilisé dans les expériences en Batch en raison du faible coût d'investissement et des exigences moindres en matière de temps de contact.	Problèmes liés aux substances hydrophiles
Déchets agricoles	Propriétés intéressantes en termes de chimie de surface, de charge de surface et de structure des pores.	Étape du laboratoire
Déchets de bois	Efficace pour une large gamme de polluants	Identification des mécanismes d'adsorption
Déchets urbains		
Sous-produits industriels		

Zéolites	Facilement disponible et relativement bon marché (le prix dépend de la qualité de la zéolite)	Plus de 40 espèces naturelles : les propriétés d'adsorption dépendent des différents matériaux
Silice	Un adsorbant très courant, principalement sous forme granulaire	Coût de l'adsorbant
Argiles	Minéraux naturels bien connus (plusieurs classes d'argiles)	Non efficace pour les polluants à caractère fortement acide
Sous-produits industriels	Matériaux bon marché et disponibilité locale	Les propriétés d'adsorption dépendent fortement des différents matériaux (cendres volantes, boue rouge).
Déchets solides agricoles et sous-produits des industries forestières	Ressources bon marché et facilement disponibles	Les propriétés d'adsorption dépendent des différents matériaux
Déchets agricoles	Convient pour une large gamme de concentrations en métaux allant de 100 ppm à 100 ppb.	
Adsorbants divers	Ressources renouvelables (amidon, déchets de coton, cellulose), économiquement intéressantes et faisables.	Coût (calixarènes, cucurbiturils, cyclodextrines)

III.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Il est actuellement bien établi, grâce à de nombreuses études ([Chai et al., 2021](#); [De Gisi et al., 2016](#); [Li et al., 2016](#); [C. Zhao et al., 2024](#)), que l'adsorption d'un soluté sur un support adsorbant dépend des interactions entre l'adsorbat, l'adsorbant et le solvant, du pH du milieu, de la solubilité et des dimensions moléculaires du soluté. La capacité et la cinétique

d'adsorption d'un polluant sur un adsorbant donné sont influencées non seulement par les propriétés de l'adsorbat (taille, solubilité, potentiel d'ionisation), mais aussi par les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (origine, surface spécifique, polarité, acidité de la surface) et par les conditions du milieu réactionnel (présence de composés organiques naturels, minéralité, pH, température).

- **Température** : La température du milieu influence significativement la solubilité des composés organiques et, par conséquent, leur adsorption. En effet, la rétention des composés organiques diminue avec l'augmentation de la température. Une hausse de température entraîne une diffusion plus rapide de la solution vers l'adsorbant et à l'intérieur de celui-ci, ainsi qu'une désorption des molécules déjà adsorbées sur la surface de l'adsorbant. Ce processus peut être exothermique, endothermique ou athermique. Ainsi, l'augmentation de la température favorise la chimisorption, tandis que son abaissement favorise la physisorption ([R. Zhao et al., 2019](#)).
- **Nature de l'adsorbat** : La capacité de rétention d'un polluant varie selon plusieurs facteurs : son énergie de liaison et sa concentration dans le milieu liquide, la structure et la taille de l'adsorbat (un poids moléculaire élevé réduisant sa diffusion dans les pores de l'adsorbant), ainsi que sa solubilité ; une faible solubilité dans un solvant favoriserait une meilleure adsorption.
- **Nature de l'adsorbant** : Les matériaux adsorbants sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, influençant largement leur capacité d'adsorption. Les principales caractéristiques incluent la surface spécifique, qui constitue la surface disponible pour les espèces adsorbées et est souvent supérieure à 500 m²/g avec une forte microporosité; les propriétés physicochimiques de la surface, telles que la présence de groupements ionisables et de groupements fonctionnels réactifs, modulant la nature de la liaison adsorbant/adsorbat; la taille et la forme des particules, où des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption en facilitant la diffusion; la densité des particules, influençant l'adsorption selon qu'elle soit proche ou différente de celle de la solution à traiter. En fin, la dureté et la résistance des particules, qui bien qu'elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption, doivent être considérées pour éviter l'usure et la détérioration, surtout en cas de cycles de régénération ([Iwuozor et al., 2021](#); [Peñafiel et al., 2019](#)).
- **pH du milieu** : Pour la plupart des adsorbats, le pH du milieu à traiter influence le taux de rétention sur l'adsorbant, car il modifie la charge superficielle de l'adsorbant et les

espèces du polluant. Le pH, paramètre clé dans le processus d'adsorption, affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. De manière générale, il a été constaté que le pH a un impact direct sur la capacité d'adsorption, dépendant principalement du pKa des composés aromatiques hydrosolubles et de la matière organique naturelle. La quantité d'espèces neutres présentes en solution ainsi que la charge de la surface de l'adsorbant dépendent également du pH, influençant simultanément l'adsorbat via les groupements fonctionnels et l'adsorbant (Órfão et al., 2006; Ward & Getzen, 1970).

- **Polarité de l'adsorbant et de l'adsorbat :** Pour qu'une adsorption efficace se produise, il doit d'abord y avoir une affinité entre le solide et le soluté. En général, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres substances polaires, tandis que les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires (Bouaziz, 2023).

III.7 Modélisation de l'adsorption

III.7.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, cruciale pour évaluer la performance d'un adsorbant, permet de déterminer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps et fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Exprimée en capacité de rétention de soluté en fonction du temps de contact, elle aide à identifier le temps d'équilibre optimal pour l'adsorption. Dans l'adsorption en phase aqueuse, les modèles cinétiques, tels que les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticule, sont couramment utilisés pour décrire mathématiquement les constantes de la cinétique d'adsorption.

III.7.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre a été proposé pour la première fois par Lagergren (1898). Ce modèle est exprimé par la relation suivante (III.1):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{(III.1-a)}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_t \quad \text{(III.1-b)}$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Le modèle du pseudo-premier-ordre propose que l'adsorption d'une molécule d'adsorbant se fasse sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

III.7.1.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle décrit la sorption comme étant contrôlée par la chimisorption, impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'adsorbant. Il postule que l'adsorption d'une molécule d'adsorbant se fait sur deux sites actifs de la surface de l'adsorbant. La vitesse de réaction de pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de celle à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second-ordre, proposée pour la première fois par **Blanchard et al., (1984)**, est la suivante (III.2) :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{(III.2-a)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(III.2-b)}$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-seconde ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

III.7.1.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich (**McLintock, 1967**) décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, sans préciser le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant (**Tong et al., 2011**). Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(\beta q_t)} \quad \text{(III.3)}$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = t$ à $t = t$, l'équation s'écrit sous sa forme non linéaire comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t) \quad \text{(III.4)}$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g/min)

β : La constante de désorption (mg/g) liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption.

III.7.1.4 Modèle de la diffusion intra particule

Selon le modèle proposé par **Weber Jr & Morris, (1963)**, lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement à la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) au début de la cinétique d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C_i \quad \text{(III.5)}$$

K_{int} : La constante de la diffusion intraparticule ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

C_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

t : temps (min)

La courbe ($q_t = f(t^{1/2})$) sera linéaire. Si cette courbe passe par l'origine, cela indique que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitant la vitesse du processus d'adsorption (**Wan Ngah & Hanafiah, 2008**). Cependant, si les données montrent une multi-linéarité, cela signifie qu'une combinaison de deux ou plusieurs étapes influence ce processus (**Deng & Shi, 2015**).

III.7.1.5 Modèle de Bangham

Le modèle de Bangham est utilisé pour analyser la cinétique de l'adsorption dans des systèmes poreux. Il se concentre sur la diffusion dans les pores et l'adsorption à plusieurs étapes, offrant une compréhension plus approfondie des mécanismes de transport au sein de l'adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation linéaire suivante : (**Hossain et al., 2024**)

$$\text{Log} \left[\frac{C_0}{C_0 - m q_t} \right] = \text{Log} \left[\frac{k_B}{2.303 V} \right] + \alpha \text{Log} (t) \quad \text{(III.6)}$$

C_0 concentration initiale d'adsorbant (mg/L)

V Volume de la solution (mL)

m quantité d'adsorbant (g/L)

q_t quantité d'adsorbant adsorbé au temps t (mg/g)

k_B (mg/g) et α sont des constantes dans l'équation de Bangham.

III.7.1.6 Modèle de Boyd

Le modèle de Boyd est utilisé pour déterminer si l'étape limitante de la vitesse implique la diffusion externe à travers le film ou la diffusion intraparticulaire. Ce modèle est représenté par l'équation linéaire suivante : (**Hossain et al., 2024**)

$$B_t = -0.4977 - \ln \left[1 - \frac{q_t}{q_e} \right] \quad (\text{III.7})$$

B_t constante cinétique de byod au temps t .

q_e (mg/g) et q_t (mg/g) représentent la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre et à un moment donné t , respectivement.

III.7.2 Isothermes d'adsorption

Les systèmes adsorbants présentent des comportements variés, et les phénomènes d'adsorption sont souvent étudiés à l'aide de courbes isothermes. Ces courbes montrent la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à température constante. Elles illustrent les variations de masse ou de volume du substrat adsorbé par poids d'adsorbant, selon la concentration (en phase liquide) ou la pression (en phase gazeuse). Obtenues en mesurant les volumes de molécules gazeuses ou les concentrations des solutés dissous fixés à la surface du solide, ces courbes permettent d'évaluer la capacité maximale d'adsorption, la surface spécifique de l'adsorbant, le volume et la taille des pores, ainsi que la chaleur d'adsorption. Pour les gaz, elles représentent le volume adsorbé (V_{ads}) en fonction de la pression relative (P/P_0), et pour les liquides, elles montrent la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

On peut calculer la capacité d'adsorption à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).v}{m} \quad (\text{III.8})$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg.L^{-1})

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg.L^{-1})

m : masse de l'adsorbant en (g)

q_e : quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg.g^{-1})

V : volume de la solution en (L).

III.7.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes présentent des formes générales similaires à celles des isothermes d'adsorption des gaz (El-Geundi, 1991). Il existe deux classifications principales des isothermes d'adsorption : celles de Brunauer, Emmett et Teller, et celles de Giles.

III.7.2.1.1 Classification de Brunauer, Emmett et Teller

La figure III.4 montre la forme de chaque type d'isotherme, selon la classification proposée par Brunauer, Emmett et Teller (Abebe et al., 2018; Brunauer et al., 1938).

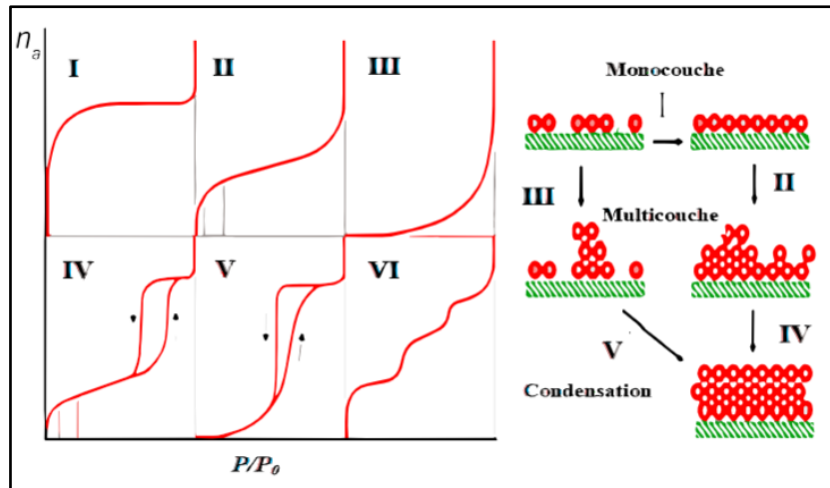


Figure III.4 : Classification des isothermes selon Brunauer Emmett et Teller (Abebe et al., 2018).

Légende : Avec : $x = P / P_0$; P : pression à l'équilibre ; P_0 : pression de vapeur saturante ; m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

- **Les isothermes de type I :** Ces caractéristiques sont typiques d'une adsorption en monocouche, où les micropores se remplissent jusqu'à saturation lorsque la couche est complètement occupée. Cette isotherme indique une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbant, et elle est entièrement réversible sur toute la gamme de pressions.
- **Les isothermes de type II :** Ces phénomènes sont généralement associés à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses, ou à une combinaison d'une isotherme de type I et de type II (remplissage des micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III :** Ces isothermes sont relativement rares et indiquent la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elles révèlent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, ainsi que des interactions relativement fortes entre les molécules d'adsorbant.

- **Les isothermes de type IV** : Ces isothermes peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat sur une surface non poreuse très homogène. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est presque complète.
- **Les isothermes de type V** : Ces isothermes reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'équilibre d'adsorption et de désorption peut être expliquée par la présence de mésopores où l'adsorbat se trouve sous forme condensée.
- **Les isothermes de type VI** : Ces isothermes présentent des paliers caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

III.7.2.1.2 Classification de Giles

De nombreux auteurs, dont [Giles et al., 1974](#) ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leurs formes et pentes initiales ([Hinz, 2001](#)). Les principales formes sont :

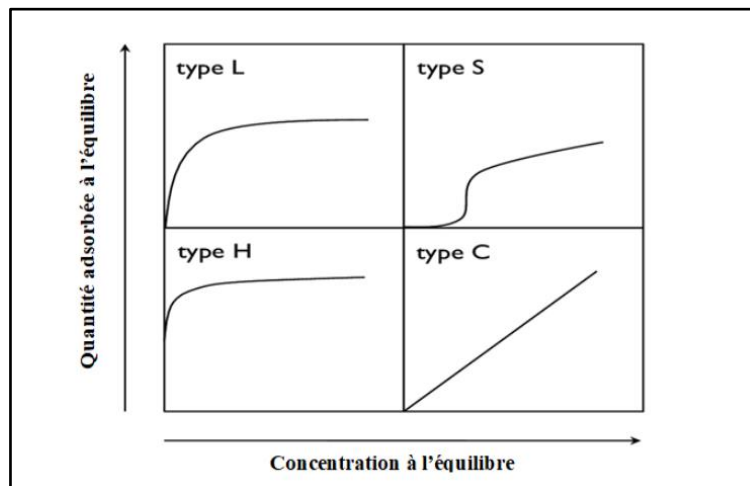


Figure III.5 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Giles.

([Giles et al., 1974](#))

- **H (haute affinité)** : est un cas particulier de la forme L, se caractérise par une pente initiale très élevée, indiquant une forte affinité du soluté pour le solide. C'est souvent observé lorsque le soluté a une grande affinité pour l'adsorbant, ce qui entraîne une adsorption rapide et efficace dès les premières concentrations.

- **L (Langmuir)** : Cette forme est convexe et suggère une saturation progressive du solide à faibles concentrations en soluté. Elle est couramment observée dans l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur charbons actifs. La pente de l'isotherme reste constante, indiquant une adsorption uniforme jusqu'à ce que le solide soit saturé.
- **C (partition constante)** : Cette forme est une droite passant par zéro, ce qui signifie que le rapport $(\frac{q_e}{C_e})$ (appelé coefficient de distribution (K_d)) est constant. Cela indique une adsorption proportionnelle à la concentration du soluté, souvent observée dans l'adsorption sur les argiles.
- **S (sigmoïdale)** : Cette forme présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Par exemple, une première couche de soluté peut être adsorbée, suivie par l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires. Ce type d'isotherme est typique des systèmes où l'adsorption initiale facilite l'adsorption ultérieure.

III.7.2.2 Les modèles d'isotherme d'adsorption

Une variété de modèles d'isothermes d'adsorption a été appliquée dans les systèmes d'adsorption, prenant en compte à la fois les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption, et décrivant les mécanismes d'interaction entre les polluants et les matériaux adsorbants ([J. Wang & Guo, 2020](#)). Selon la classification de l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), les isothermes d'adsorption peuvent être classées en fonction de la forme de l'isotherme des paires adsorbat-adsorbant ([Al-Ghouti & Da'ana, 2020](#)). Parmi ces modèles, on trouve le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich et le modèle de Sips ([Mozaffari Majd et al., 2022](#)).

III.7.2.2.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir, initialement développé pour décrire l'adsorption de gaz sur des solides comme le charbon actif, repose sur un principe cinétique où les taux d'adsorption et de désorption sont égaux, assurant un taux d'accumulation nul à la surface ([Langmuir, 1916](#)). Ce modèle est couramment utilisé pour évaluer et comparer la capacité d'adsorption de différents biosorbants ([Foo & Hameed, 2010](#)). Langmuir a identifié six mécanismes d'adsorption distincts, reflétant la diversité de la chimie de surface et de la structure des matériaux solides comme montre la [figure III.6 \(Swenson & Stadie, 2019\)](#).

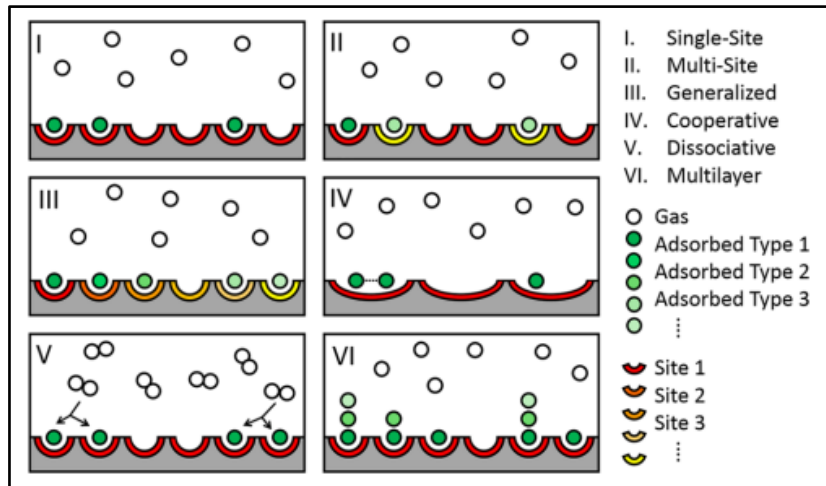


Figure III.6 : Six classifications de l'adsorption ont été proposées par Langmuir en 1918 : Adsorption monosite ou "simple" (SSL), adsorption multisite (MSL) (dont un sous-cas est l'adsorption multisite (DSL)), adsorption multisite généralisée (GL), adsorption coopérative (CA) (dont un sous-cas est l'adsorption quadratique (QA)), adsorption dissociative (DA) et adsorption multicouche (MLA) (Swenson & Stadie, 2019).

Sur la base de la théorie de Langmuir, il existe une relation entre l'augmentation de la distance et la diminution rapide des forces d'attraction intermoléculaires. Le modèle isotherme de Langmuir, dans sa forme non linéaire, est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(III.9)}$$

Et sous la forme linéaire selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad \text{(III.10-a)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{(III.10-b)}$$

Où :

q_{max} : quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Les constantes de Langmuir K_L et q_{\max} peuvent être déterminées à partir de la courbe linéaire de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$. Ce modèle d'adsorption est le plus largement appliqué et a produit un bon accord avec une variété de données expérimentales. Notons que la favorabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L (Vunain et al., 2017):

$$R_L = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad (\text{III.11})$$

- Si $R_L > 1$, alors les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$, alors les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$, alors l'adsorption est irréversible.

III.7.2.2.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le premier modèle isothermique proposé par Herber Freundlich sur la base de résultats expérimentaux. Ce modèle est applicable aux études d'adsorption sur des surfaces rugueuses et hétérogènes (multisites) (Freundlich, 1906). L'isotherme de Freundlich est formulée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (\text{III.12-a})$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.12-b})$$

Où

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L).

K_F et n_F : sont respectivement le potentiel d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) et la constante de force du modèle isotherme de Freundlich. Grâce au paramètre (n_F), l'isotherme de Freundlich peut décrire l'hétérogénéité de la surface. Pour les surfaces homogènes, $n_F = 1$, ce qui signifie que l'adsorption est proportionnelle au pourcentage de sites occupés (Mozaffari Majd et al., 2022).

III.7.2.2.3 Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich (DR) suppose que l'adsorption est liée au volume des pores de l'adsorbant. Dans ce modèle, la structure des pores de l'adsorbant est prise en compte et elle est applicable aux surfaces hétérogènes (Dubinin, 1960; Hu & Zhang, 2019).

Le modèle isotherme DR est couramment utilisé pour décrire les processus d'adsorption physique ou chimique (Alberti et al., 2012). L'équation correspondante est la suivante :

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (\text{III.13-a})$$

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (\text{III.13-b})$$

$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{III.14})$$

où q_{DR} est la capacité d'adsorption maximale du modèle isotherme DR, K_{DR} est la constante du modèle isotherme DR ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$), ε est le potentiel de Polanyi du modèle isotherme DR (kJmol^{-1}).

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich fournit des informations importantes au sujet des propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique (Tran et al., 2016).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (\text{III.15})$$

- $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la sorption est dominée par la chimisorption.

III.8 Étude thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique est cruciale pour prévoir les mécanismes d'adsorption, qu'ils soient physiques ou chimiques. En général, toute transformation ou variation d'un système s'accompagne d'une modification de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) (Oliveira et al., 2023). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois de la thermodynamique à l'aide des équations suivantes (Tran et al., 2016, 2017).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{III.16})$$

K_c : constante d'équilibre

R : Constante de gaz parfait ($8,31447 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Température ($^\circ\text{K}$)

Pour les molécules interagissant avec une surface, l'énergie de Gibbs est constituée de deux termes : l'enthalpie (ΔH°), qui représente l'énergie d'interaction entre la molécule et la surface

d'adsorption, et l'entropie (ΔS°), qui indique la modification et l'arrangement des molécules en phase liquide et à la surface (Farooq et al., 2022). La relation entre ΔG° , ΔH° et ΔS° est donc la suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.17})$$

Où :

ΔH° : est la variation d'enthalpie (KJ.mol^{-1}).

ΔS° : est la variation d'entropie ($\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$).

T : est la température absolue ($^\circ\text{K}$).

L'adsorption est un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), soit endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) (Joshi & Manocha, 2017). Un ΔG° négatif indique une sorption spontanée, tandis qu'un ΔG° positif suggère que la sorption est réversible. La chaleur d'adsorption (ΔH°) est utilisée pour distinguer la chimisorption de la physisorption. En général, l'énergie libre de physisorption varie de -20 à 0 kJ/mol, tandis que celle de chimisorption varie de -400 à -80 kJ/mol (Labidi et al., 2016).

Afin de déterminer les paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° il est utilisé l'équation de Van't Hoff. L'équation bien connue de Van't Hoff est obtenue en substituant III.16 dans III.17:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{1}{T} \times \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (\text{III.18})$$

La valeur de ΔG° est calculée de l'équation III.16. La pente et l'intersection de la droite $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ sont utilisées pour évaluer les valeurs d'entropie (ΔS°) et d'enthalpie (ΔH°), respectivement.

III.9 Conclusion

Comme pour l'EC, ce chapitre d'adsorption visé aussi par l'étude expérimentale sur l'urée offre un résumé de ce traitement dans lequel les polluants peuvent être adsorbés à la surface des adsorbants de manière physique, chimique ou par une combinaison des deux. Ce processus se déroule en quatre étapes de transfert et est influencé par divers paramètres du milieu aqueux, de l'adsorbant et de l'adsorbat. Pour décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à la surface et à l'intérieur des pores de l'adsorbant, plusieurs modèles cinétiques sont employés. En outre, la modélisation de l'équilibre d'adsorption à l'aide de différents modèles isothermes permet de

vérifier si l'adsorption est favorable et d'analyser la répartition de l'adsorbat sur la phase solide à l'équilibre. En fin l'étude thermodynamique présentée a mis en évidence notamment les effets exothermique ou endothermique de l'adsorption.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abebe, B., Murthy, H. C. A., & Amare, E. (2018). Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: mini review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 8(4), 225–255.
- Abidi, H., Gass, J.-L., & Grenier-Loustalot, M. F. (2001). Analyse quantitative de l'urée dans l'eau par HPLC-APCI-MS-MS et HPLC-ES-MS-MS. *L'Actualité Chimique (Paris. 1973)*, 4, 33–36.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(February), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Qodah, Z., Tawalbeh, M., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., & Bani-Melhem, K. (2020). Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment*, 744, 140806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140806>
- Al-Raad, A. A., & Hanafiah, M. M. (2021). Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 300(February), 113696. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696>
- Al-Raad, A. A., Hanafiah, M. M., Naje, A. S., & Ajeel, M. A. (2020). Optimized parameters of the electrocoagulation process using a novel reactor with rotating anode for saline water treatment. *Environmental Pollution*, 265, 115049. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115049>
- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., & Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(1–2), 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.08.022>
- Aliyu, U. M., Rathilal, S., & Isa, Y. M. (2018). Membrane desalination technologies in water treatment: A review. *Water Practice and Technology*, 13(4), 738–752. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.084>
- AlJaberi, F. Y., Hadi, D. R., & Ajjam, S. K. (2023). Electrocoagulation Treatment of Textile Wastewater : A. *2nd Muthanna International Conference on Engineering Science and Technology*, 030004(April 2018), 1–17. <https://doi.org/10.1063/5.0163278>
- Alloway, B., & Ayres, D. C. (1997). *Chemical principles of environmental pollution*. CRC press.
- Almarza, J., Rincon, L., Bahsas, A., & Brito, F. (2009). Molecular mechanism for the denaturation of proteins by urea. *Biochemistry*, 48(32), 7608–7613.

<https://doi.org/10.1021/bi9007116>

- Almeida-Naranjo, C. E., Guerrero, V. H., & Villamar-Ayala, C. A. (2023). Emerging Contaminants and Their Removal from Aqueous Media Using Conventional/Non-Conventional Adsorbents: A Glance at the Relationship between Materials, Processes, and Technologies. *Water (Switzerland)*, 15(8). <https://doi.org/10.3390/w15081626>
- AM, K. (1957). Dermatologic uses of urea. *Acta Dermato-Venereologica*, 37(2), 155–159.
- Amri, N., Abdullah, A. Z., & Ismail, S. (2020). Removal efficiency of acid red 18 dye from aqueous solution using different aluminium-based electrode materials by electrocoagulation process. *Indonesian Journal of Chemistry*, 20(3), 536–544. <https://doi.org/10.22146/ijc.43206>
- Amtul, Z., Atta-ur-Rahman, B. S. P., Siddiqui, R., & Choudhary, M. (2012). Chemistry and Mechanism of Urease Inhibition. *Current Medicinal Chemistry*, 9(14), 1323–1348. <https://doi.org/10.2174/0929867023369853>
- Andersen, F. A. (2005). Final report of the safety assessment of urea. *International Journal of Toxicology*, 24(SUPPL. 3), 1–56. <https://doi.org/10.1080/10915810500257097>
- Andrew stretwieser. (1985). *Introduction to Organic Chemistry* (4th ed). Collier Macmillan Publishers London; Macmillan Publishing Company New York.
- Arora, A., Kaur, R., Kaur, A., Singh, N., & Sharma, S. (2018). Treatment of Waste Water Through Electrocoagulation. *Poll Res*, 37(2), 394–403.
- Asfaha, Y. G., Tekile, A. K., & Zewge, F. (2021). Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100261. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100261>
- Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., & Blais, J. F. (2008). Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, 72(11), 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.067>
- Atba, W., Smara, A., Cherifi, M., Lapicque, F., & Hazourli, S. (2024). Degradation of bromothymol blue and methyl green from aqueous media by Photo-Fenton: Comparison between UV-lamp and sun irradiation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1–15. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2024-0057>
- Atif, M., Haider, H. Z., Bongiovanni, R., Fayyaz, M., Razzaq, T., & Gul, S. (2022). Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black. *Surfaces and Interfaces*, 31(May), 102080. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102080>
- Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials &

- methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181(1), 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- Azizan, N. A., Nasuha, N., Maarof, H. I., Sufian, S., & Ismail, W. I. N. W. (2025). Multi-dye decolorization through electrocoagulation treatment utilizing iron electrode (IMS) from iron metal sludge. *Next Materials*, 9(August), 101074. <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101074>
- Baker, R. W. (2023). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- Baldini, F., & Minunni, M. (2019). New developments in biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(29), 7605–7606. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02232-z>
- Banerjee, R., & Regalbuto, J. R. (2020). Rectifying the chemisorption – XRD discrepancy of carbon supported Pd: Residual chloride and/or carbon decoration. *Applied Catalysis A: General*, 595(February), 117504. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117504>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, J. L. (1983). *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson.
- Baumont, S., Camard, J.-P., Lefranc, A., & Franconi, A. (2004). *Réutilisation des eaux usées épurées : considérations sanitaires et intérêts pour l'Île-de-France*. 4.
- Bener, S., Bulca, Ö., Palas, B., Tekin, G., Atalay, S., & Ersöz, G. (2019). Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>
- Bennajah, M. (2007). *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Bian, Y., Ge, Z., Albano, C., Lobo, F. L., & Ren, Z. J. (2019). Oily bilge water treatment using DC/AC powered electrocoagulation. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(10), 1654–1660. <https://doi.org/10.1039/c9ew00497a>
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501–1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Bliefert et Perraud. (2001). *Chimie de l' environnement*.
- Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009). Urea electrolysis: Direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, 32, 4859–4861. <https://doi.org/10.1039/b905974a>
- Bouamra Fariza. (2018). *Dephosphatation des eaux par de nouveaux procedes* (Issue Paris VI).

- Thèse de doctorat. Ecole nationale polytechnique. Alger.
- Bouaziz, M. G. (2023). *Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée*. Thèse de doctorat. Mohamed khider University. Biskra.
- Bouchelkia, N. (2015). *Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube*. Thèse de doctorat. Université A.MIRA-BEJAIA.
- Bouguerra, W., Barhoumi, A., Ibrahim, N., Brahmi, K., Aloui, L., & Hamrouni, B. (2015). Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead from water using aluminium as electrode material. *Desalination and Water Treatment*, 56(10), 2672–2681. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1015308>
- Brooke, J., & Wohler, S. (1964). *Wohler's urea, and its vital force ?*. *A verdict from*. 153(1944), 84–114. <https://doi.org/10.1179/amb.1968.15.2.84>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Butler, A. R., & Walsh, D. (1982). Colorimetric non-enzymic methods for the determination of urea. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1(5), 120–124. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(82\)80011-3](https://doi.org/10.1016/0165-9936(82)80011-3)
- Canchi, D. R., Paschek, D., & Garcia, A. E. (2010). Equilibrium study of protein denaturation by urea. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7), 2338–2344. <https://doi.org/10.1021/ja909348c>
- Catonne, J.-C. (1995). Traitements de surface par voie humide: introduction. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux Métalliques*, M1427, M1427-1.
- Cepoi, L., Rudi, L., Chririac, T., Codreanu, S., & Valuța, A. (2016). Biological Methods of Wastewater Treatment. In *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters* (pp. 1–124). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26751-7>
- Chauke, T. M. D., Mashifana, T., Monapathi, M. E., Okoli, B. J., Obed, O. Z., & Modise, J. S. (2025). Efficiency chloride removal based on mono-variable experimental data in electrocoagulation with aluminium and stainless-steel electrodes. *Results in Engineering*, 27(August), 107002. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.107002>
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S. H., & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
- Chen, M., Dollar, O., Shafer-Peltier, K., Randtke, S., Waseem, S., & Peltier, E. (2020). Boron

- removal by electrocoagulation: Removal mechanism, adsorption models and factors influencing removal. *Water Research*, 170, 115362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115362>
- Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1–2), 65–76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)
- Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2002). Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation Xueming. *Chemical Engineering Science*, 57, 2449–2455. <https://doi.org/10.1039/9781847557209-00063>
- Chen, Y., Jiang, W., Liu, Y., Chen, M., He, Y., Edem, M. A., Wang, T., & Chen, J. (2019). Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842(February), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>
- Cherdthong, A., & Wanapat, M. (2010). Development of urea products as rumen slow-release feed for ruminant production: A review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(8), 2232–2241.
- Cherifi, M., Belkacem, M., Hazourli, S., Debra F, L., & Atba, W. (2023). A comparative study of hydrogen peroxide oxidation and electrocoagulation using aluminum, iron, and zinc electrodes for urban sludge disintegration. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 58(10), 1806–1820. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2213395>
- Clifford Mitchell, A.B., M. D. (1912). *Modern urinology a system of urine analysis and diagnosis*.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30(1), 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). *Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment Grégorio* (Vol. 18). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Dai, X., Fang, X., Su, F., Yang, M., Li, H., Zhou, J., & Xu, R. (2010). Accurate analysis of urea in milk and milk powder by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life*

- Sciences*, 878(19), 1634–1638. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.04.005>
- David F. Putnam. (1971). Composition and concentrative properties of human urine. In *NASA Contractor Reports* (Issue July).
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- de Oliveira, T. F., de Souza, C. P., Lopes-Moriyama, A. L., & Pereira da Silva, M. L. (2023). In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, 294(August 2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127011>
- Deng, H. H., Hong, G. L., Lin, F. L., Liu, A. L., Xia, X. H., & Chen, W. (2016). Colorimetric detection of urea, urease, and urease inhibitor based on the peroxidase-like activity of gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 915, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.008>
- Deng, L., & Shi, Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>
- Donneys-Victoria, D., Marriaga-Cabrales, N., Machuca-Martínez, F., Benavides-Guerrero, J., & Cloutier, S. G. (2020). Indigo carmine and chloride ions removal by electrocoagulation. Simultaneous production of brucite and layered double hydroxides. *Journal of Water Process Engineering*, 33(September 2019), 101106. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101106>
- Dubinin, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gasal theory of adsorption of gases and vap. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241.
- E. Friedler; D. Butler; Y. Alfiya. (2013). Source Separation and Decentralization for Wastewater Management. In K. M. U. and J. L. Tove A. Larsen (Ed.), *Environmental Calculations. Source Separation and Decentralization for Wastewater Management*. <https://doi.org/10.1002/9780470925386.ch5>
- Ebba, M., Asaithambi, P., & Alemayehu, E. (2022). Development of electrocoagulation process for wastewater treatment: optimization by response surface methodology. *Heliyon*, 8(5), e09383. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09383>
- El-Geundi, M. S. (1991). Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research*, 25(3), 271–273. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90006-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90006-C)

- EMEP/EEA. (2019). *Air pollutant emission inventory guidebook 2019. Technical guidance to prepare national emission inventories. Appendix 3.D - Crop production and agricultural soils.*
- Eulmi, A., Hazourli, S., Abrane, R., Bendaia, M., Aitbara, A., Touahria, S., & Chérifi, M. (2019). Evaluation of Electrocoagulation and Activated Carbon Adsorption Techniques Used Separately or Coupled to Treat Wastewater from Industrial Dairy. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1–12. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0229>
- European Commission. (2009). Commission regulation (EC) No 152/2009 of 27 January 2009 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of feed. *Official Journal of the European Union*, L54, 1–130.
- Ezechi, E. H., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., & Yaqub, A. (2014). Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.08.003>
- Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Farooq, S., Al Maani, A. H., Naureen, Z., Hussain, J., Siddiq, A., & Al Harrasi, A. (2022). Synthesis and characterization of copper oxide-loaded activated carbon nanocomposite: Adsorption of methylene blue, kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Journal of Water Process Engineering*, 47(February), 102692. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102692>
- Flannelly, L., Dillon, G. P., & Moran, C. A. (2019). A comparison of analytical methods for the determination of urea in yeast-based food and feed ingredients. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 36(10), 1467–1474. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1644457>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Francis, P. S., Lewis, S. W., & Lim, K. F. (2002). Analytical methodology for the determination of urea: Current practice and future trends. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(5), 389–400. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00507-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00507-1)
- Franck, R. (2002). Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques. *Edition Scérén CRDP AQUITAINE. Bordeaux*, 165–239.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100–1107.
- Friedman, A. J., von Grote, E. C., & Meckfessel, M. H. (2016). Urea: A Clinically Oriented

- Overview from Bench to Bedside. *Journal of Drugs in Dermatology: JDD*, 15(5), 633–639.
- Gaballah, I., & Kilbertus, G. (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1–3), 241–286. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00068-X)
- Ganesan, P., Lakshmi, J., Sozhan, G., & Vasudevan, S. (2013). Removal of manganese from water by electrocoagulation: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(3), 448–458. <https://doi.org/10.1002/cjce.21709>
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Gil, A. (2023). Classical and new insights into the methodology for characterizing adsorbents and metal catalysts by chemical adsorption. *Catalysis Today*, 423(December 2022), 114016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.023>
- Giles, C. H., D’Silva, A. P., & Easton, I. A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), 766–778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)
- Grimi, A. (2015). *Etude cinétique de l'électrocoagulation d'un colorant cationique et test à l'adsorption sur des composés à base de fer*. Thèse de doctorat. Université de Blida 1.
- Guilbault, G. G., & Montalvo, J. G. (1969). An improved urea specific enzyme electrode. *Analytical Letters*, 2(5), 283–293. <https://doi.org/10.1080/00032716908051300>
- Häberle, J., Burlina, A., Chakrapani, A., Dixon, M., Karall, D., Lindner, M., Mandel, H., Martinelli, D., Pintos-Morell, G., Santer, R., Skouma, A., Servais, A., Tal, G., Rubio, V., Huemer, M., & Dionisi-Vici, C. (2012). Suggested guidelines for the diagnosis and management of urea cycle disorders: First revision. *Orphanet Journal of Rare Diseases*, 32(7), 1750–1172. <https://doi.org/10.1002/jimd.12100>
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Hasani, G., Maleki, A., Daraei, H., Ghanbari, R., Safari, M., McKay, G., Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., & Marzban, N. (2019). A comparative optimization and performance analysis of four different electrocoagulation-flotation processes for humic acid removal from aqueous

- solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 103–117.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.025>
- Haskins, N., Bhuvanendran, S., Anselmi, C., Gams, A., Kanholm, T., Kocher, K. M., LoTempio, J., Krohmaly, K. I., Sohail, D., Stearrett, N., Bonner, E., Tuchman, M., Morizono, H., Jaiswal, J. K., & Caldovic, L. (2021). Mitochondrial Enzymes of the Urea Cycle Cluster at the Inner Mitochondrial Membrane. *Frontiers in Physiology*, 11(January), 1–17. <https://doi.org/10.3389/fphys.2020.542950>
- Hinz, C. (2001). Erratum: Description of sorption data with isotherm equations (*Geoderma* (2001) 99 (225-243) PII: S0016706101000313). *Geoderma*, 102(3–4), 405–406.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00031-3)
- Holt, P., Barton, G., & Mitchell, C. (1999). Electrocoagulation as a wastewater treatment. *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 1956*, 1–6.
- Hossain, M. S., Hossain, M. S., Ahmed, S., & Bin Mobarak, M. (2024). Characterization and adsorption performance of nano-hydroxyapatite synthesized from *Conus litteratus* waste seashells for Congo red dye removal. *RSC Advances*, 14(52), 38560–38577.
<https://doi.org/10.1039/d4ra07733d>
- Hu, Q., Pang, S., & Wang, D. (2022). In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review. *Separation and Purification Reviews*, 51(3), 281–299.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>
- Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>
- Hua, L., Zhou, R., Thirumalai C, D., & Berne, B. J. (2008). Urea denaturation by stronger dispersion interactions with proteins than water implies a 2-stage unfolding. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(44), 16928–16933. <https://doi.org/10.1073/pnas.0808427105>
- Humphrey, J. L., & Keller, G. E. (2001). *Procédés de séparation: techniques, sélection, dimensionnement*. Dunod.
- Huntington, G. B., Harmon, D. L., Kristensen, N. B., Hanson, K. C., & Spears, J. W. (2006). Effects of a slow-release urea source on absorption of ammonia and endogenous production of urea by cattle. *Animal Feed Science and Technology*, 130(3–4), 225–241.
<https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.01.012>
- Hussain, A., Kumari, R., Sachan, S. G., & Sachan, A. (2021). Biological wastewater treatment

- technology: Advancement and drawbacks. In *Microbial Ecology of Wastewater Treatment Plants* (pp. 175–192). Elsevier.
- Ingelsson, M., Yasri, N., & Roberts, E. P. L. (2020). Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, *187*, 116433. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116433>
- Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Chizitere Emenike, E., Adaobi Igwegbe, C., & Adeniyi, A. G. (2021). Do adsorbent pore size and specific surface area affect the kinetics of methyl orange aqueous phase adsorption? *J. Chem. Lett*, *2*, 188–198.
- Jones, C. B., Brad, D. E., Engel, R., Horneck, D., Olson-Rutz, K., Brown, B. D., Engel, R., Horneck, D., & Olson-Rutz, K. (2013). Nitrogen Fertilizer Volatilization. *Montana State University Extension, EBO208, June*, 1–6.
- Joshi, P., & Manocha, S. (2017). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, *4*(9), 10455–10459. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.399>
- Kamaraj, R., Ganesan, P., Lakshmi, J., & Vasudevan, S. (2013). Removal of copper from water by electrocoagulation process-effect of alternating current (AC) and direct current (DC). *Environmental Science and Pollution Research*, *20*(1), 399–412. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0855-7>
- Kameda, T., Horikoshi, K., Kumagai, S., Saito, Y., & Yoshioka, T. (2020). Adsorption of urea, creatinine, and uric acid from three solution types using spherical activated carbon and its recyclability. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *28*(12), 2993–3001. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.03.018>
- Kamina Pierre. (2005). Anatomie Clinique. In *Jurnal Penelitian Pendidikan Guru Sekolah Dasar* (2e Edition, Vol. 6, Issue August).
- Kaplan, A. (1969). The determination of urea, ammonia, and urease. In *Methods of biochemical analysis* (Vol. 17, Issue 1, pp. 311–324). <https://doi.org/10.1002/9780470110355.ch7>
- Karge, H. G., & Weitkamp, J. (2008). *Adsorption and diffusion, Volume 7, Molecular Sieves ISSN 1436-8269*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>.
- Khanaum, M. M., & Borhan, M. S. (2023). Electrocoagulation: An Overview of the Technology for Livestock Farm Wastewater Treatment. *Waste Technology*, *11*(1), 1–16. <https://doi.org/10.14710/wastech.11.1.1-16>
- Kobyas, M., Demirbas, E., & Sözbir, M. (2010). Decolorisation of aqueous reactive dye Remazol Red 3B by electrocoagulation. *Coloration Technology*, *126*(5), 282–288.

- <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00259.x>
- Krishnamoorthy, N., Dey, B., Arunachalam, T., & Paramasivan, B. (2020). Effect of storage on physicochemical characteristics of urine for phosphate and ammonium recovery as struvite. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 153(August), 105053. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105053>
- Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7(1), 333–364. <https://doi.org/10.3390/ma7010333>
- Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C. M., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2016). Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.030>
- Lagergren, S. (1898). *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*.
- Lahn, L., Bertier, P., Seemann, T., & Stanjek, H. (2020). Distribution of sorbed water in the pore network of mudstones assessed from physisorption measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 295(September 2019), 109902. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109902>
- Lan, R., Tao, S., & Irvine, J. T. S. (2010). A direct urea fuel cell - Power from fertiliser and waste. *Energy and Environmental Science*, 3(4), 438–441. <https://doi.org/10.1039/b924786f>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.
- Li, Z., Tang, H., Xiao, Y., Zhao, H., Li, Q., & Ji, F. (2016). Factors influencing phosphorus adsorption onto sediment in a dynamic environment. *Journal of Hydro-Environment Research*, 10, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jher.2015.06.002>
- Lienert, J., Bürki, T., & Escher, B. I. (2007). Reducing micropollutants with source control: Substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. *Water Science and Technology*, 56(5), 87–96. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.560>
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10(June). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Liu, J., Qu, R., Yan, L., Wang, L., & Wang, Z. (2016). Evaluation of single and joint toxicity of perfluorooctane sulfonate and zinc to *Limnodrilus hoffmeisteri*: Acute toxicity, bioaccumulation and oxidative stress. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.010>

- Liu, L., Mo, H., Wei, S., & Raftery, D. (2012). Quantitative analysis of urea in human urine and serum by ¹H nuclear magnetic resonance. *Analyst*, *137*(3), 595–600. <https://doi.org/10.1039/c2an15780b>
- Lu, J., Zhang, P., & Li, J. (2021). Electrocoagulation technology for water purification: An update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, *296*(July), 113259. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113259>
- Lu, J., Zhang, P., Li, J., Cao, Y., Zhang, W., Zhang, X., Yi, X., & Wang, H. (2024). Mo(VI) removal from water by aluminum electrocoagulation: Cost-effectiveness analysis, main influencing factors, and proposed mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, *461*(June 2023), 132608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132608>
- Madhlopa, A. (2018). Solar radiation resource. *Green Energy and Technology*, *0*(9783319683874), 51–64. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68388-1_3
- Mahmood Aljamali, N., Abdul, D., Jasim, W., & Mujjed, A. N. (2022). Review on urea (Uses, advantage, disadvantage) in biochemical fields. *International Journal of Chemistry Studies*, *6*(April), 48–52.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, *147*(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Manikandan, S., & Saraswathi, R. (2022). Electrocoagulation technique for removing Organic and Inorganic pollutants (COD) from the various industrial effluents: An overview. *Environmental Engineering Research*, *28*(4), 220231–0. <https://doi.org/10.4491/eer.2022.231>
- Mansoorian, H. J., Mahvi, A. H., & Jafari, A. J. (2014). Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Separation and Purification Technology*, *135*, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.012>
- Mao, Y., Zhao, Y., & Cotterill, S. (2023). Examining Current and Future Applications of Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water (Switzerland)*, *15*(8). <https://doi.org/10.3390/w15081455>
- Martha Noro Chollo. (2014). *Treatment and reuse of reactive dye effluent from textile industry using membrane technology*. July, 1–144. <http://hdl.handle.net/10321/1388>
- Matteson, M. J., Dobson, R. L., Glenn, R. W., Kukunoor, N. S., Waits, W. H., & Clayfield, E. J. (1995). Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104(1), 101–109.
[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03259-G](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03259-G)
- McLintock, I. S. (1967). The Elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature*, 216(5121), 1204–1205.
- Medvidović, N. V., Vrsalović, L., Svilović, S., Bilušić, A., & Jozić, D. (2023). Electrocoagulation treatment of compost leachate using aluminium alloy, carbon steel and zinc anode. *Applied Surface Science Advances*, 15(March).
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100404>
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- Moreno Casillas, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E., & Garcia, C. (2007). Electrochemistry Behind Electrocoagulation Using Iron Electrodes. *ECS Transactions*, 6(9), 1–15. <https://doi.org/10.1149/1.2790397>
- Morin-Crini, N., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L. D., Fenyvesi, É., & Crini, G. (2018). Water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 78, 1–23.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004>
- Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M. D. P., & Ayedi, H. F. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.090>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of the Total Environment*, 812.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Nguyen, C. H., Fu, C. C., Chen, Z. H., Tran, T. T. Van, Liu, S. H., & Juang, R. S. (2021). Enhanced and selective adsorption of urea and creatinine on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15 via hydrogen bonding. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311(October 2020), 110733. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110733>
- Nqombolo, A., Mpupa, A., Moutloali, R. M., & Nomngongo, P. N. (2018). Wastewater treatment using membrane technology. In *Wastewater and water quality* (Vol. 29). IntechOpen, UK.
- Okem, A. E., Xulu, S., Tilley, E., Buckley, C., & Roma, E. (2013). Assessing perceptions and

- willingness to use urine in agriculture: A case study from rural areas of eThekweni municipality, South Africa. *Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development*, 3(4), 582–591. <https://doi.org/10.2166/washdev.2013.036>
- Oliveira, M. T., Garcia, L. F., Siqueira, A. C. R., Somerset, V., & Gil, E. S. (2020). Electrocoagulation of the indigo carmine dye using electrodes produced from the compression of metallurgical filing wastes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(3), 1657–1662. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02574-2>
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., & Pereira, M. F. R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.063>
- Orge, C. A., Faria, J. L., & Pereira, M. F. R. (2015). Removal of oxalic acid, oxamic acid and aniline by a combined photolysis and ozonation process. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(9), 1075–1083. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.974682>
- Oussama Ellatifi. (2011). *Place des fluoroquinolones dans le traitement des infections urinaires dans les établissements de santé lorrains*. Thèse de doctorat. Université de Lorraine-Nancy. France.
- Öztel, M. D., Kuleyin, A., & Akbal, F. (2020). Treatment of zinc plating wastewater by combination of electrocoagulation and ultrafiltration process. *Water Science and Technology*, 82(4), 663–672. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.357>
- Pan, M., Heinecke, G., Bernardo, S., Tsui, C., & Levitt, J. (2013). Urea: A comprehensive review of the clinical literature. *Dermatology Online Journal*, 19(11). <https://doi.org/10.5070/D31911020392>
- Park, B. D., & Causin, V. (2013). Crystallinity and domain size of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. *European Polymer Journal*, 49(2), 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.029>
- Park, B. D., & Jeong, H. W. (2011). Hydrolytic stability and crystallinity of cured ureaformaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(6), 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.001>
- Peñafiel, M. E., Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *Hyperfine Interactions*, 240(1). <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1612-9>
- Persin, F., & Rumeau, M. (1989). *Le traitement électrochimique des eaux et des effluents*.

- Tribune de l'eau*, 42(3), 45–66.
- Pibarot, P., & Pilard, S. (2012). Analysis of Urea in Petfood Matrices: Comparison of Spectro-Colorimetric, Enzymatic and Liquid Chromatography Electrospray Ionization High Resolution Mass Spectrometry Methods. *American Journal of Analytical Chemistry*, 03(09), 613–621. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.39080>
- Piquero-Casals, J., Morgado-Carrasco, D., Granger, C., Trullàs, C., Jesús-Silva, A., & Krutmann, J. (2021). Urea in Dermatology: A Review of its Emollient, Moisturizing, Keratolytic, Skin Barrier Enhancing and Antimicrobial Properties. *Dermatology and Therapy*, 11(6), 1905–1915. <https://doi.org/10.1007/s13555-021-00611-y>
- Pizzi, A. (2003). Urea–Formaldehyde Adhesives. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded, December*. <https://doi.org/10.1201/9780203912225.ch31>
- Polimann, T. (2019). *Etude de l'impact de la pollution sur un système de stockage thermo-chimique à adsorption* (Issue January).
- Pourbaix, M. (1963). Atlas D-Equilibres Electrochimiques. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(1), 644. <https://doi.org/10.1149/1.2426051>
- Prasad, R. (1998). Fertilizer urea, food security, health and the environment. *Current Science*, 75(7), 677–683.
- Prasad, R. (2013). Fertilizer Nitrogen , Food Security , Health and the Environment. *Indian Agricultural Research Institute*, 79(4), 997–1010.
- Pundir, C. S., Deswal, R., & Narwal, V. (2018). Quantitative analysis of hydrogen peroxide with special emphasis on biosensors. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(3), 313–329. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1878-8>
- Pundir, C. S., Jakhar, S., & Narwal, V. (2019). Determination of urea with special emphasis on biosensors: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 123, 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.067>
- Quevauvilliers, J., Somogyi, A., & Fingerhut, A. (2009). *Dictionnaire médical* (ELSevier (ed.); 6e edition).
- Ramade, F., & Papigny, A. G. (2000). *Dictionnaire encyclopédique des pollutions: les polluants, de l'environnement à l'homme*. Ediscience international Paris.
- Randall, D. G., & Naidoo, V. (2018). Urine: The liquid gold of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2627–2635. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.012>
- Ray, H., Perreault, F., & Boyer, T. H. (2020). Rejection of nitrogen species in real fresh and hydrolyzed human urine by reverse osmosis and nanofiltration. *Journal of Environmental*

- Chemical Engineering*, 8(4), 103993. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103993>
- Ray, H., Saetta, D., & Boyer, T. H. (2018). Characterization of urea hydrolysis in fresh human urine and inhibition by chemical addition. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 4(1), 87–98. <https://doi.org/10.1039/c7ew00271h>
- Richert, A., Gensch, R., Jönsson, H., Stenström, T.-A., & Dagerskog, L. (2010). Practical guidance on the use of urine in crop production. *EcoSanRes Publications Series, 2010–1*.
- Rodrigues, A. R., Seki, C. C., Ramalho, L. S., Argondizo, A., & Silva, A. P. (2020). Electrocoagulation in a fixed bed reactor – Color removal in batch and continuous mode. *Separation and Purification Technology*, 253(April), 117481. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117481>
- Rollinson, A. N., Jones, J., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2011). Urea as a hydrogen carrier: A perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply. *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1216–1224. <https://doi.org/10.1039/c0ee00705f>
- Rollinson, A. N., Rickett, G. L., Lea-Langton, A., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2011). Hydrogen from urea-water and ammonia-water solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3–4), 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.031>
- Roncati, F. (1870). *Notions et considérations cliniques sur l'urine* (Issue 1).
- Safwat, S. M., Mamdouh, M., Rozaik, E., & Abd-Elhalim, H. (2020). Performance evaluation of electrocoagulation process using aluminum and titanium electrodes for removal of urea. *Desalination and Water Treatment*, 191, 239–249. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25616>
- Safwat, S. M., & Matta, M. E. (2020). Performance evaluation of electrocoagulation process using zinc electrodes for removal of urea. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(14), 2500–2509. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1636067>
- Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>
- Samaržija-Jovanović, S., Jovanović, V., Jovanović, T., Kostić, M., Petković, B., Marković, G., & Marinović-Cincović, M. (2022). Hydrolytic, thermal and radiation stability of modified urea-formaldehyde composites: Influence of montmorillonite particle size. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 115(January 2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103131>
- Sarigul, N., Korkmaz, F., & Kurultak, İ. (2019). A New Artificial Urine Protocol to Better Imitate Human Urine. *Scientific Reports*, 9(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019->

56693-4

- Sarrai Abdelaziz. (2018). *Elimination des composés pharmaceutiques dans les effluents aqueux par un procédé de traitement basé sur le couplage de l'adsorption et les techniques d'oxydation avancée*. Thèse de doctorat. Medea university.
- Sayed, E. T., Eisa, T., Mohamed, H. O., Abdelkareem, M. A., Allagui, A., Alawadhi, H., & Chae, K. J. (2019). Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *Journal of Power Sources*, 417(January), 159–175. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.024>
- Shaban, A., Basiouny, M. E., & AboSiada, O. A. (2023). Evaluation of Using Sequential Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Urea Removal from Synthetic and Domestic Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(11), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06743-5>
- Singh, R. (2017). Development of Hybrid Processes for High Purity Water Production. In *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63312-5.00013-9>
- Skorupka, M., & Nosalewicz, A. (2021). Ammonia volatilization from fertilizer urea—A new challenge for agriculture and industry in view of growing global demand for food and energy crops. *Agriculture (Switzerland)*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/agriculture11090822>
- Sohn, W., Jiang, J., Phuntsho, S., Choden, Y., Tran, V. H., & Shon, H. K. (2023). Nutrients in a circular economy: Role of urine separation and treatment. *Desalination*, 560(April), 116663. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116663>
- Song, J., Gordin, M. L., Xu, T., Chen, S., Yu, Z., Sohn, H., Lu, J., Ren, Y., Duan, Y., & Wang, D. (2015). Strong Lithium Polysulfide Chemisorption on Electroactive Sites of Nitrogen-Doped Carbon Composites For High-Performance Lithium–Sulfur Battery Cathodes. *Angewandte Chemie*, 127(14), 4399–4403. <https://doi.org/10.1002/ange.201411109>
- Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Wang, L., Xu, R., Xiong, W., & Ahmad, K. (2017). Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 317, pp. 707–725). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086>
- Soonsorn, C., Khuanmar, K., Padungthon, S., & Weerayuttil, P. (2018). Using Waste from Food Cans as Electrode in Electrocoagulation for Wastewater Treatment. *International Journal of Engineering & Technology*, 7(4.38), 1372. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.38.27877>
- Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment

- by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150(June 2017), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Stefan, M. I. (2017). *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications*. IWA publishing.
- Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*, 35(16), 5409–5426. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>
- Tatangelo, A. (2006). *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Tatli, S., Mirzaee-ghaleh, E., Rabbani, H., Karami, H., & Wilson, A. D. (2022). Rapid detection of urea fertilizer effects on VOC emissions from cucumber fruits using a MOS e-nose sensor array. *Agronomy*, 12(1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/agronomy12010035>
- Tiaiba, M. (2019). *Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu*. Thèse de doctorat. Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent Institut.
- Tiaiba, M., Merzouk, B., Amour, A., Mazour, M., Leclerc, J. P., & Lapique, F. (2017). Influence of electrodes connection mode and type of current in electrocoagulation process on the removal of a textile dye. *Desalination and Water Treatment*, 73, 330–338. <https://doi.org/10.5004/DWT.2017.20502>
- Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A., & Hamdani, M. (2021). Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. *Groundwater for Sustainable Development*, 13(January), 100575. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575>
- Tong, K. S., Kassim, M. J., & Azraa, A. (2011). Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.044>
- Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

- Trémillon, J. (1993). *Electrochimie analytique et réactions en solution, tome 1, manuel d'enseignement*. Masson, Paris.
- Tristan Martin. (2020). *L'urine humaine en agriculture : des filières variées pour contribuer à une fertilisation azotée durable* Thèse de doctorat. université Paris-Saclay.
- Urbańczyk, E., Sowa, M., & Simka, W. (2016). Urea removal from aqueous solutions—a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(10), 1011–1029. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0993-6>
- Vaiano, V., Sacco, O., Capua, G. Di, Femia, N., & Sannino, D. (2019). *Use of Visible Light Modulation Techniques in Urea Photocatalytic Degradation. Vmd*.
- Valente, G. de F. S., Mendonça, R. C. S., & Félix, L. B. (2020). Electrocoagulation using zinc electrodes for dairy industry wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 206, 58–65. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26294>
- Vandenbossche, M., Jimenez, M., Casetta, M., & Traisnel, M. (2015). Remediation of heavy metals by biomolecules: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(15), 1644–1704. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.966425>
- Verzì, A. E., Musumeci, M. L., Lacarrubba, F., & Micali, G. (2020). History of urea as a dermatological agent in clinical practice. *International Journal of Clinical Practice*, 74(S187), 1–2. <https://doi.org/10.1111/ijcp.13621>
- Vinnerås, B., Palmquist, H., Balmér, P., & Jönsson, H. (2006). The characteristics of household wastewater and biodegradable solid waste - A proposal for new Swedish design values. *Urban Water Journal*, 3(1), 3–11. <https://doi.org/10.1080/15730620600578629>
- von Ahnen, M., Pedersen, L. F., Pedersen, P. B., & Dalsgaard, J. (2015). Degradation of urea, ammonia and nitrite in moving bed biofilters operated at different feed loadings. *Aquacultural Engineering*, 69, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2015.10.004>
- Vunain, E., Kenneth, D., & Biswick, T. (2017). Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies. *Applied Water Science*, 7(8), 4301–4319. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0573-x>
- Wahyono, T., Sholikin, M. M., Konca, Y., Obitsu, T., Sadarman, S., & Jayanegara, A. (2022). Effects of urea supplementation on ruminal fermentation characteristics, nutrient intake, digestibility, and performance in sheep: A meta-analysis. *Veterinary World*, 15(2), 331–340. <https://doi.org/10.14202/vetworld.2022.331-340>
- Walton H.Marsh;, Fingerhut;, B., & Miller, and H. (1965). Automated and Manual Direct Methods for the Determination of Blood Urea. *Clinical Chemistry*, 11(6), 624–627.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/clinchem/11.6.624>
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3), 521–530. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.006>
- Wanapat, M., Polyorach, S., Boonnop, K., Mapato, C., & Cherdthong, A. (2009). Effects of treating rice straw with urea or urea and calcium hydroxide upon intake, digestibility, rumen fermentation and milk yield of dairy cows. *Livestock Science*, 125(2–3), 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2009.05.001>
- Wang, B., Ma, T., Deng, K. D., Jiang, C. G., & Diao, Q. Y. (2016). Effect of urea supplementation on performance and safety in diets of Dorper crossbred sheep. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 100(5), 902–910. <https://doi.org/10.1111/jpn.12417>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Ward, T. M., & Getzen, F. W. (1970). Influence of pH on the Adsorption of Aromatic Acids on Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 4(1), 64–67. <https://doi.org/10.1021/es60036a006>
- Webb, P. (1964). *Bioastronautics Data Book* NASA Washington. D. C.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–59.
- Weerakoon, D., Bansal, B., Padhye, L. P., Rachmani, A., James Wright, L., Silyn Roberts, G., & Baroutian, S. (2023). A critical review on current urea removal technologies from water: An approach for pollution prevention and resource recovery. *Separation and Purification Technology*, 314(February), 123652. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123652>
- Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., & Yang, H. (2018). Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, 143(2015), 608–631. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>
- Wilcox, A. A., Carroll, W. E., Sterling, R. E., Davis, H. A., & Ware, A. G. (1966). Use of the Berthelot reaction in the the automated analysis of serum urea nitrogen. *Clinical Chemistry*, 12(3), 151–157. <https://doi.org/10.1093/clinchem/12.3.151>
- Xin, H., Schaefer, D., Liu, Q. (2010). Effects of polyurethane coated urea supplement on in vitro ruminal fermentation, ammonia release dynamics and lactating performance of Holstein dairy cows fed a . *Ajas.Info*500–491 ,(4)23 ,.

<http://www.ajas.info/journal/view.php?number=22277>

- Xu, K., Lu, J., Tegladza, I. D., Xu, Q., Yang, Z., & Lv, G. (2020). Combined metal/air fuel cell and electrocoagulation process: Energy generation, flocs production and pollutant removal. *Chemosphere*, 255, 126925. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126925>
- Xu, Y., Li, Z., Moraes, L. E., Shen, J., Yu, Z., & Zhu, W. (2019). Effects of incremental urea supplementation on rumen fermentation, nutrient digestion, plasma metabolites, and growth performance in fattening lambs. *Animals*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/ani9090652>
- Xue, C., & Wilson, L. D. (2016). Kinetic study on urea uptake with chitosan based sorbent materials. *Carbohydrate Polymers*, 135, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.090>
- Yang, Q., Guo, Y., Xu, J., Wu, X., He, B., Blatchley, E. R., & Li, J. (2021). Photolysis of N-chlorourea and its effect on urea removal in a combined pre-chlorination and UV254 process. *Journal of Hazardous Materials*, 411(October 2020), 125111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125111>
- Yasri, N., Hu, J., Kibria, M. G., & Roberts, E. P. L. (2020). Electrocoagulation Separation Processes [Chapter]. *ACS Symposium Series*, 1348, 167–203. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1348.ch006>
- Ye, K., Wang, G., Cao, D., & Wang, G. (2018). Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 376, Issue 6). <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0219-y>
- Zajda, M., & Aleksander-Kwaterczak, U. (2019). Wastewater treatment methods for effluents from the confectionery industry-An overview. *Journal of Ecological Engineering*, 20(9), 293–304. <https://doi.org/10.12911/22998993/112557>
- Zangi, R., Zhou, R., & Berne, B. J. (2009). Urea's action on hydrophobic interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4), 1535–1541. <https://doi.org/10.1021/ja807887g>
- Zepp, R. G., Faust, B. C., & Jürg, H. (1992). Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science and Technology*, 26(2), 313–319. <https://doi.org/10.1021/es00026a011>
- Zerner, B. (1991). Recent advances in the chemistry of an old enzyme, urease. *Bioorganic Chemistry*, 19(1), 116–131. [https://doi.org/10.1016/0045-2068\(91\)90048-T](https://doi.org/10.1016/0045-2068(91)90048-T)
- Zhang, X., Yang, Y., Hao Ngo, H., Guo, W., Long, T., Wang, X., Zhang, J., & Sun, F. (2022). Enhancement of urea removal from reclaimed water using thermally modified spent coffee ground biochar activated by adding peroxymonosulfate for ultrapure water production. *Bioresource Technology*, 349(February), 126850.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126850>

Zhao, C., Zhang, J., Zhang, W., Yang, Y., Guo, D., Zhang, H., & Liu, L. (2024). Reveal the main factors and adsorption behavior influencing the adsorption of pollutants on natural mineral adsorbents: Based on machine learning modeling and DFT calculation. *Separation and Purification Technology*, 331(November 2023), 125706.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125706>

Zhao, R., Jia, L., Yao, Y. X., Huo, R. P., Qiao, X. L., & Fan, B. G. (2019). Study of the Effect of Adsorption Temperature on Elemental Mercury Removal Performance of Iron-Based Modified Biochar. *Energy and Fuels*, 33(11), 11408–11419.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02468>

Zongo, I. (2009). *Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie*. Thèse de doctorat. Université de Nancy, INPL.

Zongo, I., Leclerc, J. P., Maïga, H. A., Wéthé, J., & Lapique, F. (2009). Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.012>

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV : Matériels et Méthodes d'analyses

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente les méthodes analytiques employées pour aborder la thématique considérée, à savoir les produits chimiques utilisés, leurs puretés, les préparations des solutions, quelques propriétés de l'urée : principale molécule testée, ainsi que les dispositifs et protocoles expérimentaux choisis dans cette étude. Les protocoles proposés sont ceux des techniques de traitement d'adsorption, de coagulation/floculation et d'électrocoagulation. Les cas hybrides sont indiqués aussi à chaque emploi. Le matériau induit dans cette étude autrement dit les coquilles de pistache employées brutes et revêtues, a été caractérisé par des techniques de mesure comme le MEB, FTIR, DRX, etc. Pour le traitement d'électrocoagulation et pour des raisons d'investigation de corrosion ou pas des électrodes utilisées, il a été réalisé une étude approfondie à cet effet. Par ailleurs, les résultats obtenus en traitement de l'urée par électrocoagulation ont été analysés à l'aide du modèle de régression par gradient boosting, révélant ainsi les interactions complexes entre les divers paramètres et facilitant l'optimisation du procédé.

IV.2 Réactifs, préparation des solutions et techniques analytiques de l'urée

IV.2.1 Réactifs utilisés

L'essentiel des produits chimiques employés dans cette étude sont présentés dans le **tableau IV.1**. Ils sont de qualité analytique et ont été utilisés tels quels, sans purification préalable.

Tableau IV.1: Quelques caractéristiques des réactifs chimiques utilisés :

Réactifs	Formule chimique	Marque	Pureté
Urée	CH ₄ N ₂ O	Sigma- Aldrich	99%
Oxyde de Zinc	ZnO	Sigma- Aldrich	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	Biochem	37%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99%
Acétone	C ₃ H ₆ O	Sigma- Aldrich	99,5%
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma- Aldrich	99%
Sulfate de zinc	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Biochem	99%

IV.2.2 Urée synthétique et réelle traitées

Deux orientations ont été suivies dans cette étude ; la première c'est de traiter une urée synthétique et la seconde une urée réelle. L'urée synthétique a été préparée en dissolvant une quantité considérée d'urée chimique dans de l'eau ultra-pure, alors que l'urée réelle (eau résiduaire) a été échantillonnée des appareils d'hémodialyse du service d'hémodialyse de l'hôpital Ibn Sina - CHU d'Annaba. Afin d'éviter toute contamination notamment microbiologique, le traitement de l'effluent a été réalisé le jour même.

Tableau IV.2 : Quelques caractéristiques de l'effluent réel à traiter

Paramètres	Valeur
[Urée] (g/L)	1,3
pH	8,92
Conductivité (ms/cm)	14,77
TDS (mg/L)	9600,5

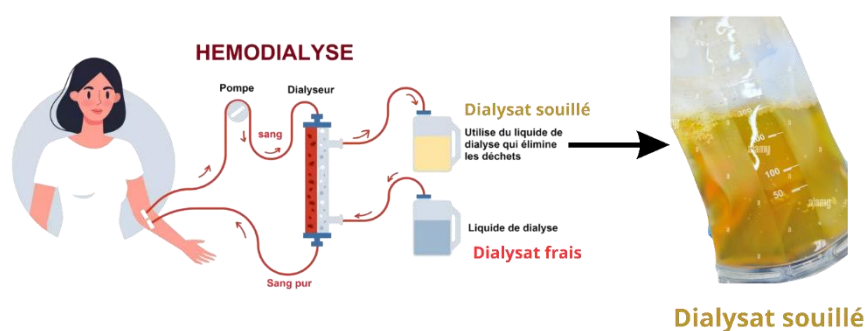


Figure IV.1: Prélèvement de l'Échantillon d'Urée Réelle « Dialysat Souillé »

IV.2.3 Techniques analytiques de l'urée

IV.2.3.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'absorption des rayonnements électromagnétiques dans le domaine UV-Visible par les composés chimiques. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert qui montre, pour des solutions diluées, une relation de proportionnalité entre l'absorbance du composé et sa concentration selon l'équation IV.1 :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{IV.1})$$

A : l'absorbance ; ε ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$): le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante en solution. l (cm) : l'épaisseur de la cuve. C (mol/L) : la concentration de l'espèce absorbante.

Pour l'analyse de l'urée par UV-visible, il a été utilisé un spectrophotomètre piloté par un ordinateur de marque « Jenway 7315 », qui possède dans l'UV, une gamme spectrale de 190 nm à 400 nm. En balayant dans cette gamme, l'urée est détectée et la longueur d'onde maximale de 198 nm (**figure IV.2**). La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Les cuvettes de mesure sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

L'étalonnage avec une gamme de concentration entre 50 et 300 mg/L d'urée synthétique a montré (**figure IV.3**) une très bonne linéarité avec un coefficient de corrélation proche de l'unité.

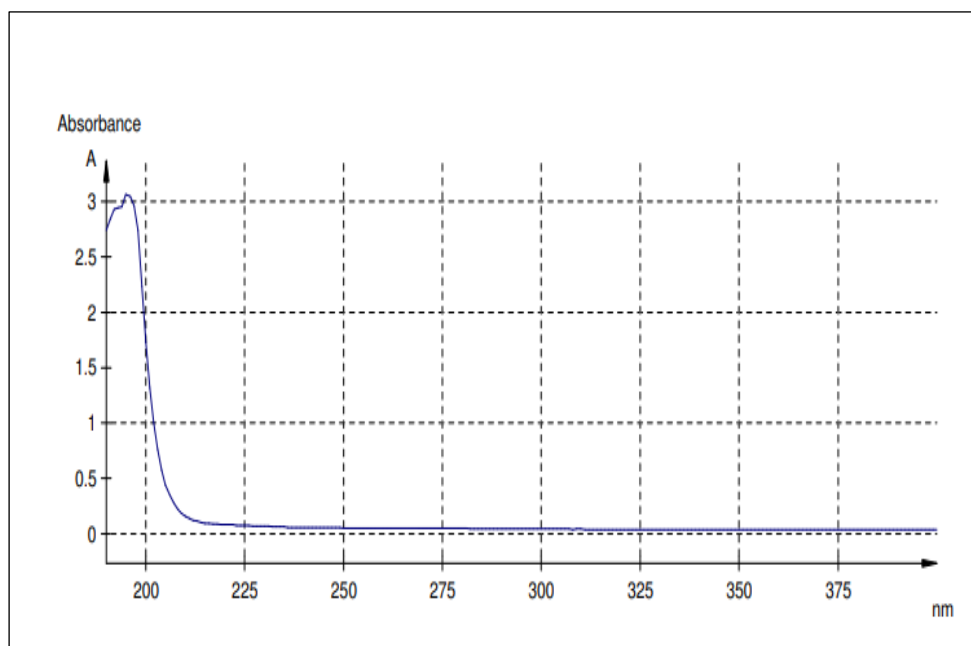


Figure IV.2 : Spectre d'absorption dans l'UV de l'urée synthétique

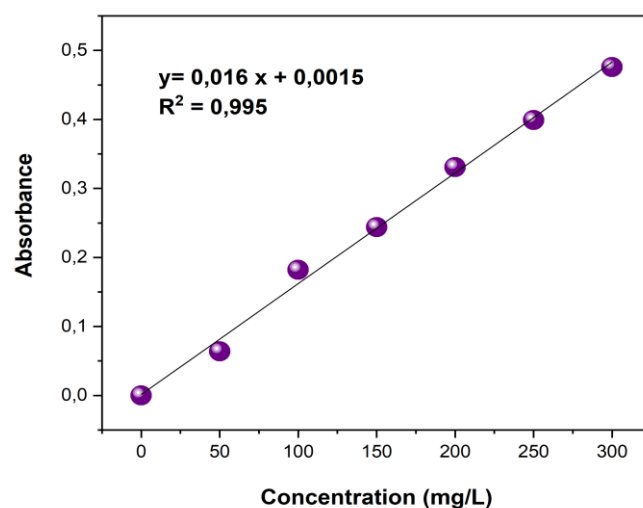


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de l'urée dans l'UV

IV.2.3.2 Chromatographie liquide à haute performance

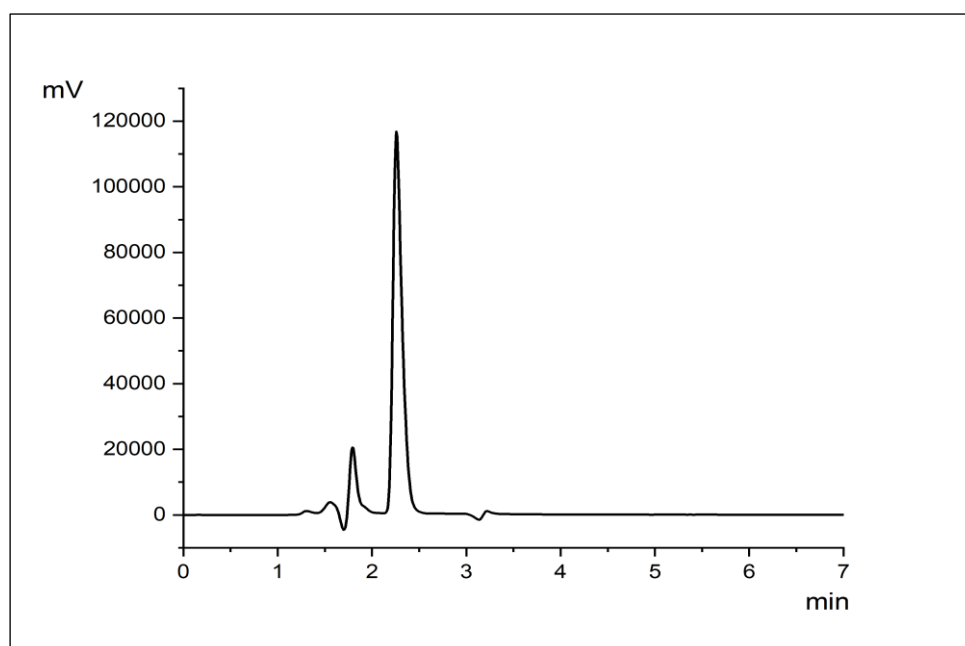
La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse, à la fois qualitative et quantitative, des composants d'un mélange homogène. La séparation repose sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : une phase solide, appelée phase stationnaire, fixée dans une colonne, et une phase liquide, appelée phase mobile, qui traverse la colonne. En fonction de la polarité des composés et de leur affinité avec la phase stationnaire, ceux-ci seront retenus plus ou moins longtemps et sortiront de la colonne à des moments différents. Les molécules séparées sont ensuite détectées par un détecteur UV-visible placé à la sortie de la colonne, et le signal correspondant est enregistré sous forme de chromatogramme, où chaque composé apparaît sous la forme d'un pic d'absorption, idéalement gaussien. Dans ce travail les échantillons prélevés ont été analysés par un chromatographe HPLC de marque Shimadzu (**figure IV.4**), équipé d'un détecteur d'absorption UV-Visible de modèle SPD-20A VP permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par une colonne analytique C18 du type Supelco (5 μm , 250 mm \times 4.6 mm). Avant l'analyse par HPLC les échantillons sont filtrés sur des micro-filtres micropores de porosité 0,45 μm . Les conditions analytiques de la mesure d'un échantillon d'urée synthétique ainsi que son chromatogramme (HPLC) sont présentées dans le **tableau IV.3** et la **figure IV.5** respectivement. L'étalonnage avec une gamme de concentration entre 50 et 300 mg/L d'urée synthétique a montré (**figure IV.6**) une très bonne linéarité avec un coefficient de corrélation proche de l'unité.

Tableau IV.3 : Conditions analytiques appliquées lors des analyses par HPLC.

Phase mobile (V/V)	Débit (mL/min)	Volume injecté (μ L)	λ détection (nm)	Temps de rétention (min)
Acétonitrile/ Eau 25/75	1	20	198	2.25

**Figure IV.4** : Appareillage (HPLC) utilisé

(Laboratoire de traitement des eaux et de valorisation des déchets industriels, Université Badji Mokhtar- Annaba)

**Figure IV.5** : Chromatogramme (HPLC) d'une solution de l'urée

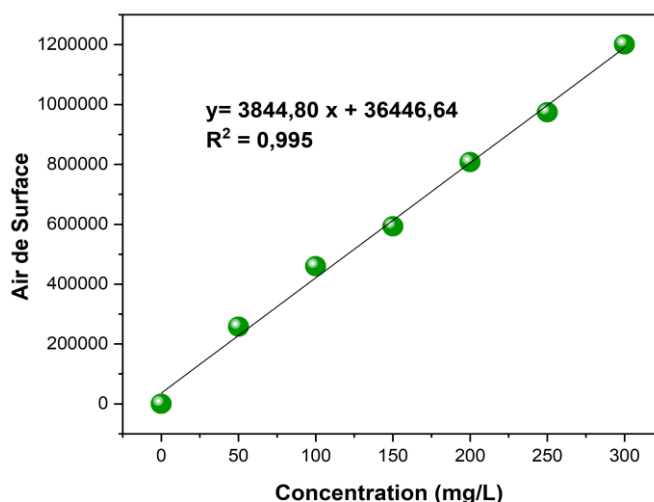
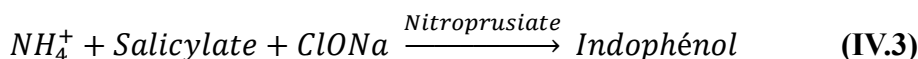
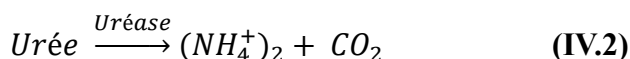


Figure IV.6: Courbe d'étalonnage de l'urée en HPLC

IV.2.3.3 Méthode enzymatique : réaction de Berthelot

La méthode de Berthelot, également connue sous le nom de méthode colorimétrique enzymatique, est couramment utilisée pour déterminer la concentration d'urée. Cette technique repose sur l'utilisation de l'enzyme uréase pour hydrolyser l'urée en ammoniac. L'uréase catalyse l'hydrolyse de l'urée présente dans l'échantillon en ammoniac (NH_3) et en dioxyde de carbone (CO_2). Les ions ammonium réagissent avec le salicylate et l'hypochlorite (ClONa), en présence du catalyseur nitroprussiate, pour former un indophénol vert. Les réactions de transformation de l'urée en CO_2 via l'enzyme et la formation d'indophénol sont représentées par les équations IV.2 et IV.3 successivement. L'intensité de couleur formée est proportionnelle à la concentration d'urée. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (JENWAY 7315). Le spectre d'absorption dans le visible (**figure IV.7**) montre que la longueur d'onde de l'urée est de 692 nm. L'étalonnage avec une gamme de concentration entre 50 et 300 mg/L d'urée synthétique a montré (**figure IV.8**) une très bonne linéarité avec un coefficient de corrélation proche de l'unité.



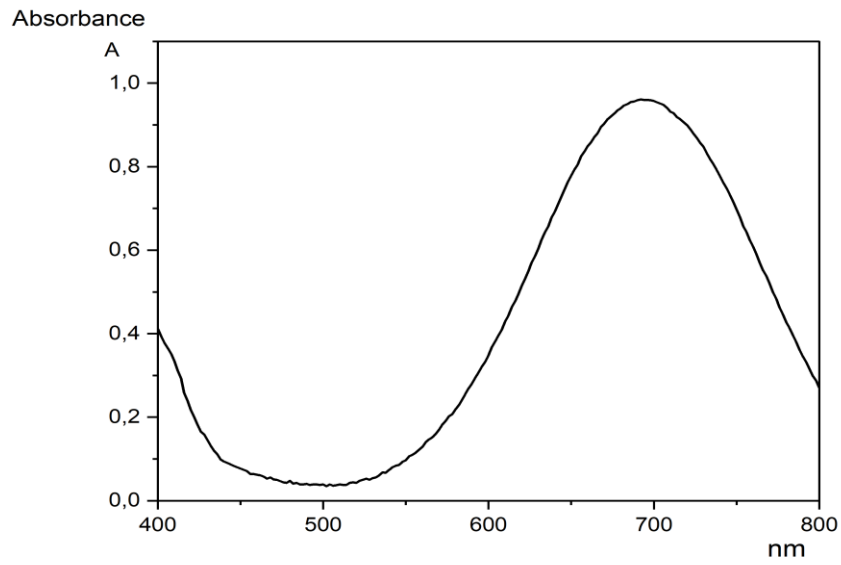


Figure IV.7: Spectre d'absorption de l'urée synthétique

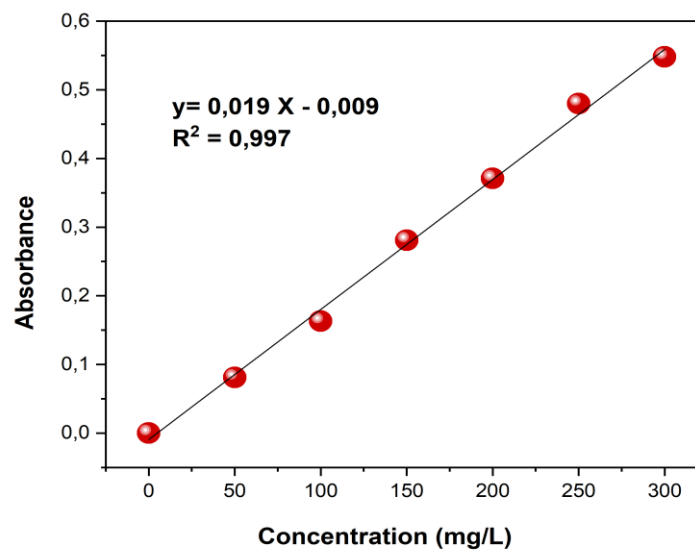


Figure IV.8: Courbe d'étalonnage de l'urée par la méthode enzymatique

IV.3 Traitement de l'urée par électrocoagulation

IV.3.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour toutes les expériences d'électrocoagulation (EC) en mode batch est présenté par la **figure IV.8-a**. Il comprend deux électrodes planes de zinc (**figure IV.9-b**) servant d'anode et de cathode, connectées à une alimentation en courant continu (30 V, 2,5 A, Metrix AX 502) et placées en parallèle dans un bécher contenant 500 ml d'échantillon à traiter. Le mélange est soumis à une agitation magnétique de 150 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique (Agimatic-S). La partie immergée de chaque électrode possède les dimensions de 7,50 cm × 3 cm × 0,2 mm ; l'espace entre les électrodes est de 1,00 cm.

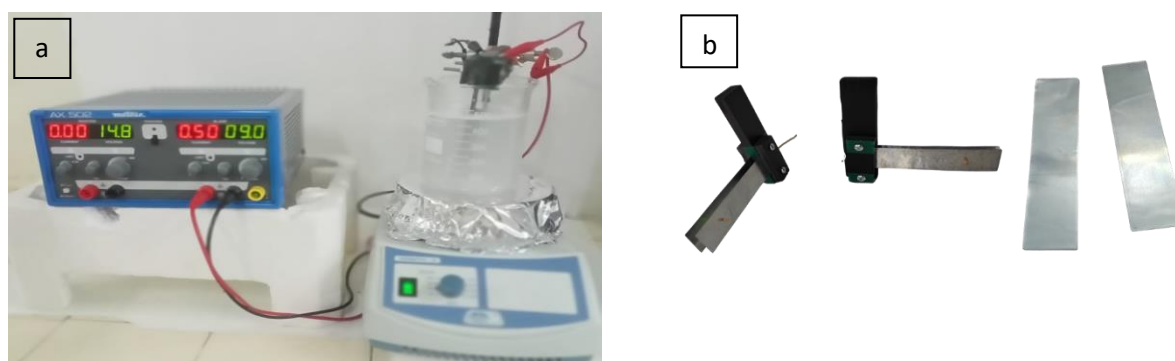


Figure IV.9 : a) Dispositif expérimental d'EC, b) les électrodes planes

IV.3.2 Déroulement des essais d'électrocoagulation

Pour les essais d'urée synthétique, la concentration massique de base est de 1,2 g/L. Le traitement d'EC, nécessite une conductivité élevée de l'ordre de 2 à 3 mS/cm pour pouvoir passer le courant entre les électrodes, c'est pourquoi à tout échantillon d'urée synthétique préparée, il a été ajouté du NaCl à 1,5 g/L. Le mélange est soumis à agitation modérée à 150 tr/min pendant des temps différents correspondants à chaque type d'essai. La majorité des essais ont été effectués à température ambiante proche de 20 °C. L'influence du pH a été évaluée en ajustant préalablement les solutions à l'aide de HCl et de NaOH 0,1 M. Depuis le début du traitement jusqu'à sa fin, des contrôles de paramètres opératoires, tels que le pH, la conductivité et la concentration en urée, ont été effectués en prélevant des échantillons de 5 mL à des

intervalles réguliers, puis en décantant et en filtrant. Dans les cas de mesure de l'urée par HPLC, l'échantillon est filtré à l'aide d'un micro-filtre de 0,45 µm.

Après l'arrêt de la manipulation, l'effluent d'urée est laissé au repos pendant 30 min afin de récupérer la boue produite pour la quantifier en la séchant dans une étuve à 105 °C jusqu'à poids constant. Pour déterminer les pertes de masse aux électrodes pendant un traitement d'EC donné, les électrodes sont retirées du réacteur en fin de traitement, séchées à l'air libre puis pesées pour déterminer la quantité de la perte de masse par différence avec celles sans traitement. Après chaque essai, les électrodes sont nettoyées manuellement par une éponge et un papier abrasif, soigneusement rincées à l'eau ultra-pure puis séchées jusqu'à une nouvelle utilisation. Par ailleurs, pour optimiser leurs efficacités et leurs durabilités, l'anode et la cathode ont été interchangées. Le taux d'efficacité ou le rendement d'élimination de l'urée est calculé grâce à l'équation (IV.4) suivante.

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad \text{(IV.4)}$$

Où : C_0 : concentration initiale d'urée (g/L) ; C_f : concentration finale d'urée (g/L) ; R : rendement d'élimination de l'urée (%).

IV.3.3 Etude électrochimique

Cette étude électrochimique a été motivée dans le but d'apprécier le comportement des électrodes de zinc utilisées par rapport aux phénomènes de corrosion et de passivation induits par le milieu aqueux réactionnel du traitement d'EC, influencé par les différents paramètres de pH, concentration en urée, température, etc. À cet effet, un réacteur électrochimique constitué d'une cellule conventionnelle à trois électrodes comprenant une électrode de travail en zinc (surface active de 1 cm²), une électrode de référence en calomel saturé (ECS) et une contre-électrode en platine. Toutes les mesures électrochimiques, incluant les courbes de polarisation potentiodynamiques, les diagrammes d'impédance électrochimique et les courbes de Tafel, ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB (**figure IV.10**), permettant de comprendre l'influence des différents paramètres sur les performances des électrodes de zinc. L'électrode de zinc a été polie avec des papiers émeri de différentes qualités (1000-4000), puis lavée avec de l'acétone et de l'eau distillée. Avant chaque mesure électrochimique, une mesure du potentiel en circuit ouvert a été effectuée pendant 1 heure jusqu'à stabilisation de la courbe. La passivation et la corrosion du zinc ont été étudiées par polarisation potentiodynamique (PDP) avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s dans la plage de -250 à +250 mV/ECS et les

mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées en appliquant une amplitude de 10 mV sur une plage de fréquence de 1000 kHz à 0,01 Hz, les données EIS étant ajustées avec le logiciel Nova 2.1 pour obtenir les paramètres du circuit équivalent.

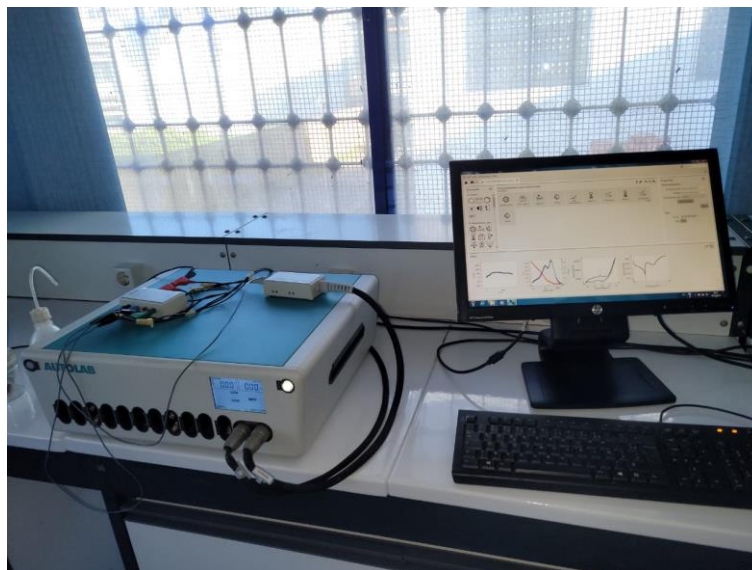


Figure IV.10: Photographie du potentiostat/galvanostat type AUTOLAB (Unité de recherche sur les matériaux avancés.) Centre de recherche sur les industries technologiques (CRTI). Annaba)

IV.4 Traitement de l'urée par la coagulation-floculation

IV.4.1 Présentation du dispositif expérimental

Pour évaluer l'élimination de l'urée par le traitement de coagulation-floculation, des essais ont été conduits à l'aide d'un appareil Jar-Test classique (Velp-Scientifica C6F) à 06 postes avec une vitesse de rotation individuelle entre 0 et 200 tr/min. Les pales sont de type à hélices et le volume des béciers est de 500 ml (**figure IV.11**). En suivant le protocole standard de coagulation/floculation/décantation.



Figure IV.11 : Photo du dispositif du Jar-Test utilisé (Velp-Scientifica C6F)

IV.4.2 Déroulement des essais de coagulation-floculation

À des volumes identiques de 500 mL d'urée à concentration généralement de 1,2 g/L, à pH libre et à température ambiante (20 °C), il a été ajouté des concentrations croissantes en sulfate de zinc comme coagulant comprises entre 2 à 8 g/L. Ce coagulant est combiné avec une concentration constante de floculant (polyélectrolyte SP6) de façon à déterminer la dose nécessaire et suffisante de coagulant permettant une élimination maximale d'urée.

Ce mélange est soumis aux conditions du protocole du Jar-Test qui consiste à suivre les étapes suivantes :

- Une phase initiale d'agitation rapide de 150 tr/min pendant 3 minutes pour garantir une homogénéisation optimale tout en initiant la déstabilisation chimique des colloïdes, c'est la coagulation.
- Une phase d'agitation lente de 50 tr/min pendant 15 mn. Les particules en suspension, préalablement déstabilisées, sont alors adsorbées et forment des floccs d'une densité assez élevée pour décanter.
- Une phase de décantation de 30 minutes est nécessaire pour permettre de séparer les floccs du surnageant, lequel est ensuite filtré à l'aide d'un micro-filtre de 0,45 μm avant l'analyse et le calcul du rendement du traitement.

IV.5 Traitement de l'urée par la technique adsorption

IV.5.1 Choix de l'adsorbant : les coquilles de pistaches

La valorisation des déchets naturels représente une solution durable offrant un double avantage: la gestion des déchets solides et le contrôle de la pollution environnementale (Ighalo, 2020). Cette dernière décennie a connu un essor considérable dans l'emploi des substances naturelles en tant que plantes dans la phytothérapie mais aussi les déchets de produits industriels, domestique ou agricole tels que le laitier des haut-fourneaux, les différentes coques de fruits (dattes, pêches, etc.), plumes de poules, chitosane etc. Toutes ces utilisations ont été motivées par le contexte de développement durable actuel. Dans cette étude, il a été choisi les coquilles de pistaches pour leur potentiel d'emploi dans divers domaines, notamment comme source de polysaccharides hydrosolubles (Akbari-Alavijeh et al., 2018), d'antioxydants (Grace et al., 2016) et de composés phénoliques (Goli et al., 2005), comme matière première pour la pyrolyse lente (Apaydin-Varol et al., 2007), comme alimentation animale (Behgar et al., 2011) et comme précurseur pour la fabrication de biosorbants (Beidokhti et al., 2019) et de charbon actif (Nowicki et al., 2015). Le pistache est de la famille des Anacardiaceae, c'est une noix reconnue pour ses qualités nutritionnelles et sensorielles (Grace et al., 2016). Elle est constituée d'une coquille et d'une pulpe.

D'après Grace et al., 2016, les analyses phytochimiques et de bioactivité des coquilles de pistache ont révélé la présence d'acides anacardiques, d'acides gras et de phytostérols comme principaux constituants. Elles renferment également des caroténoïdes, des chlorophylles, des tocophérols ainsi que trois acides triterpéniques: l'acide mangiférolique, l'acide isomangiférolique et l'acide mangiféronique.

IV.5.2 Préparation des coquilles de pistaches

Les coquilles de pistache (PS) ont été collectées localement, nettoyées manuellement, puis lavées plusieurs fois avec de l'eau bidistillée pour éliminer toutes les impuretés et substances solubles. Ensuite, le matériau a été séché à 105 °C dans une étuve pendant 24 heures pour évaporer l'humidité. Les PS sèches ont été broyées à l'aide d'un broyeur mécanique (Fritschpulaerisette) et tamisées avec un tamiseur (Retsch AS200) pour obtenir la granulométrie désirée. Le biomatériau obtenu a été conservé hermétiquement jusqu'à son emploi dans des flacons en verre teinté à température ambiante pour éviter toute dégradation photochimique du matériau préparé.



Figure IV.12 : Préparation des coquilles de pistache

IV.5.3 Modification des coquilles de pistaches

Le revêtement des coquilles de pistache avec des nanoparticules de ZnO a été réalisé à l'aide d'un appareil à ultrasons. Les nanoparticules de ZnO ont été mélangées avec un dispersant approprié (acétone) dans un appareil à ultrasons (BandelinSonorex) pendant 30 minutes. Une masse de PS en poudre a été ajoutée aux nanoparticules de ZnO dans un rapport de 5:1 (g/g) et agitée dans un agitateur (Scilogex MS-H-S) pour obtenir une suspension homogène et faciliter la création du composite PS-ZnO (Mohammed et al., 2020). Après une décantation de 30 minutes, la suspension a été filtrée à l'aide d'un papier filtre, puis séchée dans une étuve à 60 °C pendant 24 h. La poudre obtenue a été ensuite stockée hermétiquement dans des flacons en verre teinté à température ambiante pour être caractérisée et utilisée dans les expériences d'adsorption. Les coquilles de pistaches modifiées sont nommées CPS.

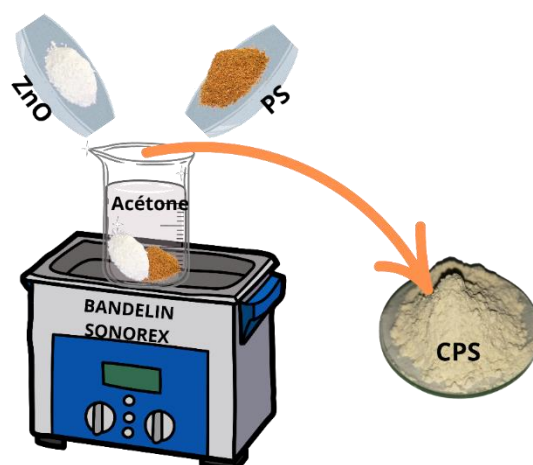


Figure IV.13: Préparation des coquilles de pistache modifiées (CPS)

IV.5.4 Techniques de caractérisation du biomatériau et des boues formées en EC

Les techniques analytiques présentées dans cette partie, ont permis d'identifier d'une manière structurale et texturale le biomatériau testé que ce soit PS ou bien CPS. D'autre part certaines de ces techniques ont été utilisées aussi pour caractériser les boues formées en fin de traitement d'EC.

IV.5.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale très puissante, permettant de révéler des informations sur la structure cristalline des matériaux, telles que leur texture et leur cristallinité. Les phénomènes de diffraction résultent de l'interaction des rayons X avec le réseau périodique des substances cristallines. Les structures des échantillons testés PS ou CPS, ont été examinées à partir du spectre obtenu sur une plage de 2θ allant de 10° à 90° , en utilisant un diffractomètre Rigaku Ultima IV équipé d'un tube à anticathode en cuivre. La monochromatisation du rayonnement est assurée par un filtre en nickel, ne laissant passer que la raie caractéristique du cuivre à $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.



Figure IV.14 : Appareil utilisé pour la mesure DRX. (Rigaku-Ultima IV)
(Unité de recherche sur les matériaux avancés. Centre de recherche sur les industries technologiques (CRTI). Annaba)

IV.5.4.2 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon grâce aux interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, provoquant la

réémission de particules qui sont ensuite analysées par divers détecteurs pour reconstruire une image en trois dimensions. Pour analyser la morphologie de surface des échantillons PS ou CPS et réaliser des analyses qualitatives et semi-quantitatives, il a été utilisé un microscope électronique à balayage couplé à un EDS Quanta 250. Cet appareil est équipé d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (ESB) pour évaluer la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne.

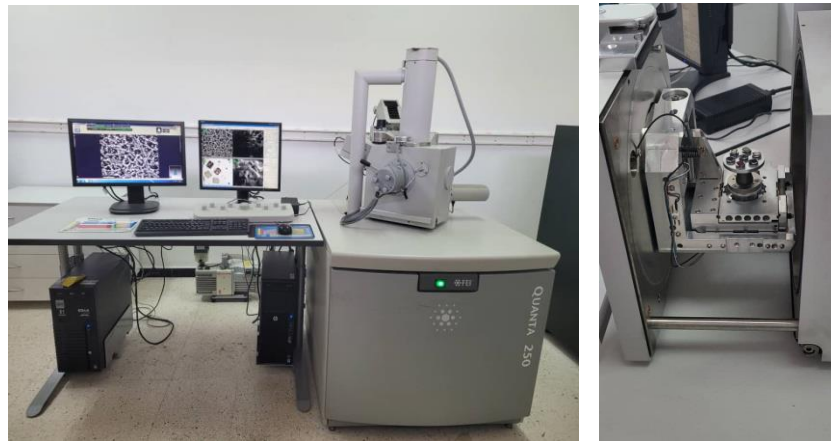


Figure IV.15 : Microscope électronique à balayage couplé à l'EDS
(École Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie (ENSTI). Annaba)

IV.5.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse rapide permettant d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans divers matériaux (solides, liquides ou, plus rarement, gazeux). Elle repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules, ce qui provoque des vibrations moléculaires spécifiques aux liaisons présentes. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est particulièrement utile pour identifier les liaisons internes et les substitutions possibles dans les matériaux. Il a été utilisé un spectrophotomètre FTIR IR Spirit avec un dispositif ATR QATR-S compact, permettant des mesures qualitatives et quantitatives des échantillons en poudres (PS ou CPS) dans une gamme de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Le dispositif ATR à réflexion unique (QATR-S) permet la mesure directe d'échantillons solides (poudres, moulages, films, caoutchouc) et liquides.

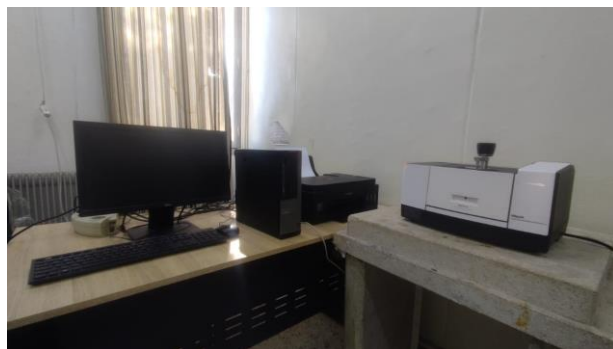


Figure IV.16 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
(Université de Badji Mokhtar. Annaba)

IV.5.4.4 La thermogravimétrie (ATG/DSC)

La thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse et de flux thermique en fonction de la température, offrant ainsi aux utilisateurs la possibilité d'analyser une grande variété d'échantillons. Cette technique est principalement utilisée pour déterminer la composition et la pureté des matières, étudier la transition vitreuse et la dégradation des matériaux polymères et synthétiques, caractériser les produits pharmaceutiques, analyser les réactions de réduction et d'oxydation sous atmosphères contrôlées (comme l'air ou l'azote), et examiner les transformations de phase dans les alliages métalliques et les céramiques. L'appareillage utilisé est un METTLER TOLEDO-TGA/DSC3+, équipé d'un capteur MultiSTAR® et d'une ultramicrobalance avec une résolution de 1 μg . Les essais des poudres PS ou CPS ont été réalisés sous flux d'azote à des températures comprises entre la température ambiante et 800 $^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figure IV.17: Analyseur thermique simultané (ATG / DSC)
(Ecole Nationale Polytechnique. Constantine)

IV.5.4.5 Mesures de la surface spécifique (BET)

La méthode de mesure de surface des matériaux, Brunauer-Emmett-Teller (BET) repose sur l'adsorption d'azote à la surface d'un matériau. La quantité de gaz adsorbé à une pression donnée permet de déterminer la surface spécifique, le volume, la taille et la distribution des pores, ainsi que les énergies des réactions d'adsorption et de désorption. Les caractéristiques texturales des échantillons de chaque adsorbant, telles que la surface spécifique BET, la surface spécifique Langmuir, la surface des micropores, la surface externe et le volume total des pores, ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur des échantillons de poudres PS ou CPS en utilisant l'appareil Quantachrome Autosorb iQ3.



Figure IV.18 : Photo de l'appareillage BET utilisé
(Ecole Nationale Polytechnique. Constantine)

IV.5.4.6 Spectromètre à fluorescence X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de déterminer à la fois la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon et leurs concentrations massiques. Elle repose sur l'analyse du rayonnement X secondaire émis par les atomes du matériau après leur excitation par un rayonnement X primaire. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre S8 TIGER de la marque BRUKER.



Figure IV.19 : Photo du spectromètre à fluorescence X

(Unité de recherche sur les matériaux avancés. Centre de recherche sur les industries technologiques (CRTI). Annaba)

IV.5.4.7 Points de zéro charge (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} , est crucial dans les phénomènes d'adsorption impliquant des forces électrostatiques, correspond à la valeur de pH où la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Il donne une information importante sur l'état de surface du matériau. La détermination de cet état de surface est déterminée expérimentalement. À cet effet, il a été suivi du protocole de [Sarma & Mahiuddin, 2014](#).

Une masse de 0,1 g de PS ou CPS a été ajoutée à des béchers contenant 20 ml de NaCl à 0,1 M, et le pH initial de la suspension a été ajusté entre 2 et 12 à l'aide de solutions de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Les suspensions ont été transvasées dans des tubes à essais fermés et placées dans un agitateur rotatoire Rotary-Mixer Snijders 34526 pendant 24 heures. Après agitation, les suspensions ont été décantées pendant 30 minutes et des mesures de pH ont été effectuées sur les filtrats obtenus. La courbe de variation du pH initial et final en fonction du pH initial permet de constater l'allure et le pH_{pcz} .

IV.5.5 Présentation du dispositif expérimental d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été conduites en mode Batch. Comme il est montré dans la **figure IV.20**, dans des béchers de 250 ml, la solution d'urée et d'adsorbant PS ou CPS, est mélangée sous agitation à 250 tr/min à différents temps de contact adsorbant/adsorbat.



Figure IV.20: Dispositif expérimental d'adsorption

IV.5.6 Déroulement des essais d'adsorption

Les étapes du protocole d'adsorption de l'urée synthétique ou réelle sur PS ou CPS sont les suivantes :

- La préparation des solutions d'urée à 1,2 g/L dans des béchers de 250 ml (dans le cas de l'urée synthétique)
- L'introduction de l'adsorbant PS ou CPS dans le bécher.
- La mise en agitation (250 tr/min) à température ambiante.
- Effectuer des prélèvements au cours du temps de contact en utilisant une micropipette de 5 ml, puis les échantillons sont filtrés sur papier filtre (diamètre 150 mm).
- L'analyse du filtrat par spectroscopie UV-Vis (Jenway 7315+).

Ces étapes sont répétées à chaque fois qu'un paramètre opératoire et son influence sont étudiés. L'optimisation des paramètres opératoires a concerné les influences du pH varié de 2 à 10 par ajustement acido-basique (HCl et NaOH 0,1 M), la concentration initiale en urée (de 0,8 à 1,6 g/L), le temps de traitement à des intervalles réguliers, la masse des adsorbants (entre 2 et 8 g/L pour le PS et entre 0,6 et 1,8 g/L pour le CPS) et la température (de 10 à 50 °C).

Le taux d'efficacité ou le rendement d'élimination de l'urée est calculé grâce à la méthode du reste représentée par l'équation (IV.5) suivante.

$$q_e(\text{mg/L}) = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (\text{IV.5})$$

Où : C_0 et C_{eq} : sont la concentration initiale et celle à l'équilibre du colorant ; m : est la masse du sorbant (g); V : est le volume de la solution (L).

IV.6 Analyse d'Apprentissage Automatique

Le modèle de régression par gradient boosting (GBR) a été implémenté et évalué en utilisant Python, un langage de programmation open-source, dans le Jupyter Notebook d'Anaconda Navigator 2.5.0. Le GBR est un algorithme d'apprentissage automatique principalement utilisé pour les tâches de régression. Il s'agit d'une méthode d'ensemble qui construit un modèle prédictif en combinant plusieurs modèles, souvent des arbres de décision, de manière séquentielle. Le modèle a été appliqué dans notre étude qui vise à prédire la densité de courant (variable cible) après plusieurs valeurs fixes de temps en fonction des variables d'entrée, telles que la température, le pH initial, la concentration initiale et le rendement expérimental d'élimination. Chaque version successive du modèle corrige et minimise les erreurs des versions précédentes en ajustant les résidus des prédictions et en améliorant la précision du modèle (Wang & Gu, 2015). La performance a été optimisée grâce à des hyperparamètres ajustables tels que le taux d'apprentissage, le nombre d'estimateurs et la profondeur maximale. Friedman a proposé l'algorithme GBR, qui étend l'algorithme de boosting pour résoudre le problème de régression.

IV.6.1 Évaluation des performances du modèle

La performance du modèle de régression par gradient boosting (GBR) a été évaluée à l'aide d'indices statistiques clés : le coefficient de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne (MSE) et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Ces indices fournissent une évaluation complète de la précision prédictive du modèle. Une performance optimale du modèle est indiquée par une valeur de R^2 (coefficient de détermination) proche de 1, et des valeurs de MSE et RMSE proches de 0. Les définitions mathématiques de ces indices statistiques sont fournies dans le **tableau IV.4 (Obi et al., 2024)**, où : y_i = réponse expérimentale ; y^*_i = réponse prédite ; et \bar{y} = valeur moyenne des réponses réelles.

Tableau IV.4: Représentations mathématiques des indices statistiques

Outil	Abréviation/ Symbole	Équation	N° Eq.
Coefficient de détermination	R^2	$1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_i^*)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$	(IV.6)
Erreur quadratique moyenne	MSE	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_i^*)^2$	(IV.7)
Erreur quadratique moyenne	RMSE	$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_i^*)^2}$	(IV.8)

IV.6.2 Évaluation du modèle

Pour évaluer en profondeur la robustesse et les performances du modèle de régression par gradient boosting (GBR), plusieurs métriques ont été calculées et analysées :

1. La distance de Cook révèle plusieurs observations avec des valeurs de distance de Cook significativement élevées. Ces observations sont identifiées par des pics prononcés dépassant le seuil indicatif de $4/n$, où n est le nombre total d'observations dans l'échantillon (Fox & Weisberg, 2018).
2. La leverage et l'impact des valeurs aberrantes lors de l'analyse de régression multiple ou de l'intervalle de confiance pour la moyenne (Chan et al., 2020).
3. L'erreur quadratique moyenne (MSE) utilisée pour évaluer les modèles de régression, calculée en moyennant la différence au carré entre les résultats prédits et réels (Poldrack et al., 2020).

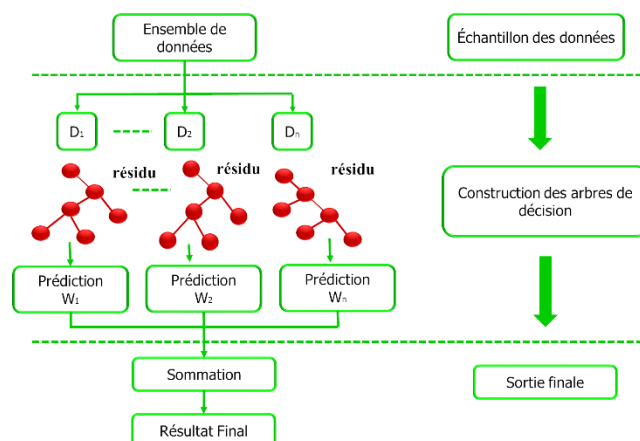


Figure IV.21: Architecture d'un modèle de régression par Boosting d'arbres

Chapitre V : Traitement de l'urée par l'Electrocoagulation

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté et discuté l'ensemble des résultats obtenus lors des expériences d'électrocoagulation (EC) réalisées avec des électrodes de zinc, sur des solutions d'urée synthétiques et réelles. Afin d'optimiser l'efficacité de l'élimination de l'urée, nous avons opté pour l'étude de l'influence des paramètres suivants : la densité du courant, le pH initial de la solution d'urée, la température, ainsi que les concentrations initiales de l'urée et de l'électrolyte support. De plus, et dans le but de maximiser les rendements d'élimination de l'urée, nous avons examiné l'effet de la combinaison de l'EC avec la coagulation chimique (CC) après avoir optimisé la masse du coagulant chimique séparément. L'impact des cycles d'EC séquentiels a été testé également. Les mesures analytiques ont porté sur les taux d'élimination de l'urée ainsi que d'autres paramètres tels que le pH, la tension de cellule, la conductivité de la solution, la perte de masse de l'anode et aussi la quantité de boues produites. Dans une démarche économique, la consommation d'électricité et le coût du traitement ont été estimés. Enfin, une étude en milieu réel (dialysat hospitalier) a été présentée à titre comparatif aux résultats en milieu synthétique ; d'autres comparaisons d'études antérieures sur l'élimination de l'urée par électrocoagulation ont été données.

V.2 Élimination de l'urée d'un effluent synthétique par électrocoagulation

V.2.1 Effets de la densité du courant

La densité du courant est un paramètre essentiel qui influence l'efficacité du traitement par EC (Bener et al., 2019; Khanaum & Borhan, 2023; Mahesh et al., 2006), car c'est le seul paramètre opératoire directement contrôlable. Elle détermine la quantité de coagulant produite aux électrodes, l'évolution de l'oxygène, la production de chaleur, ainsi que le taux et la taille des bulles générées dans le réacteur. Par conséquent, elle régit la performance du procédé d'EC et les coûts d'exploitation (Cherifi et al., 2021; Servais, 1999; Zongo et al., 2009). Afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur l'élimination de l'urée d'un effluent synthétique à une concentration initiale de 1,2 g/L, une gamme de densités de courant comprises entre 13 et 31 mA/cm² a été testée, tout en maintenant constants les autres paramètres opératoires (Voir chapitre IV, section IV.3.2).

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Les résultats obtenus présentés dans la **figure V.1**, montrent qu'une augmentation évidente de l'élimination de l'urée est en accord avec l'augmentation des densités de courant. Cette

augmentation est importante pendant la première phase de traitement de 9 minutes, au-delà de laquelle une stabilisation suivie par une légère diminution du taux d'élimination est remarqué. L'élévation du courant de 13 à 31 mA/cm² entraîne un taux d'élimination de l'urée de 20,3 %, 30,1 % et 31,5 % respectivement. L'application d'une densité de courant plus élevée (40 mA/cm²) n'entraîne pas une élévation du rendement d'élimination ; le maximum taux étant de 23,2 %.

L'augmentation du taux d'élimination de l'urée avec l'augmentation du courant électrique appliqué s'explique par le fait que le courant détermine le taux des réactions électrochimiques générant le coagulant ainsi que la taille et le nombre de bulles d'hydrogène, augmentant ainsi l'efficacité d'élimination des polluants (Atba et al., 2023; Safwat & Matta, 2020). En effet, un courant faible limite la production d'hydroxydes et la quantité d'hydrogène dégagée à la cathode, nécessitant un temps de traitement plus long pour obtenir une bonne qualité de l'eau traitée (Mollah et al., 2004; Tiaiba, 2019). Cependant d'après Safwat & Matta, 2020, des densités de courant trop élevées peuvent entraîner une génération excessive de bulles d'hydrogène, dont la densité et la turbulence locale empêchent l'agglomération des particules d'hydroxyde de zinc responsables de la coagulation, entravant ainsi l'élimination de l'urée dissoute (Safwat & Matta, 2020). De plus, des auteurs comme Hakizimana et al., 2017; Shaban et al., 2023, relient cette baisse d'efficacité d'élimination du polluant à la couche de passivation formée sur la surface de l'anode, ce qui inhibe la génération du coagulant métallique et par conséquent réduit l'efficacité du traitement (Hakizimana et al., 2017; Shaban et al., 2023). Mollah et al., 2001, confirment que les courants électriques très élevés accélèrent la vitesse de réaction mais en contrepartie peuvent entraîner une consommation plus rapide des électrodes et une dépense énergétique accrue (Mollah et al., 2001; Yasri et al., 2020).

En tenant compte des résultats obtenus, le choix de la densité de courant permettant une meilleure élimination de l'urée s'était porté sur 22 mA/cm².

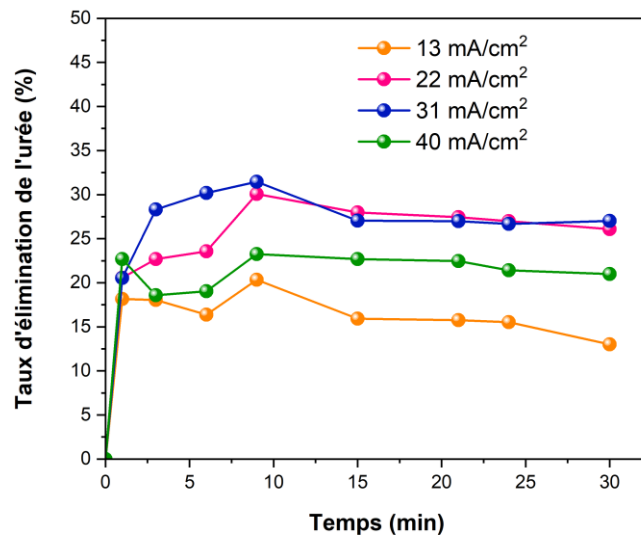
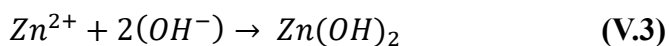
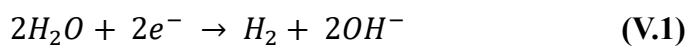


Figure V.1 : Effet de la densité de courant sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $pH_0 = 7,50$; distance inter-électrode = 1 cm ; Temps de traitement = 30 min

- **Effet du courant électrique sur les variables et les caractéristiques du processus**

À la fin de chaque traitement d'EC, les variables : pH, la conductivité et le potentiel sont suivies sous l'effet de différentes densités de courant testés. Le **tableau V.1** rassemble les résultats obtenus. L'augmentation du pH après le traitement de l'urée par EC avec des électrodes de zinc peut être attribuée à plusieurs facteurs : les réactions électrochimiques à l'anode libèrent des ions zinc (Zn^{2+}) tandis que des ions hydroxydes (OH^-) sont produits à la cathode, augmentant ainsi la concentration de OH^- dans la solution et élevant le pH ; les ions zinc peuvent réagir avec les ions hydroxydes pour former des complexes tels que $Zn(OH)_2$, libérant des ions hydroxydes supplémentaires selon les équations suivantes ([Gunko et al., 2022](#); [Khan et al., 2023](#); [Safwat & Matta, 2020](#)) :



Concernant la conductivité, une stabilité a été observée. Pour les valeurs de concentration théorique en zinc dissous calculées selon la loi de Faraday dans une solution de volume 0,5 L, les résultats montrent une corrélation positive avec la variation de la densité de courant ; la

concentration en Zn^{2+} dissous varie de 183,01 à 549,04 mg/L, et la perte de poids à l'anode varie de 178,4 à 599,61 mg. Le rendement faradique de la dissolution du zinc est passé ainsi de 1,175 à 1,092, indiquant une corrosion du zinc favorisée par la présence d'ions chlorures. Pendant ce temps, la tension de la cellule passe de 4,3V à 11,8V, principalement en raison de la contribution dominante de la consommation d'énergie de la chute ohmique, de sorte que l'énergie spécifique après 30 minutes varie de 1,29 à 10,44 kWh/m³.

La masse de boue générée par EC augmente avec l'élévation de la densité de courant, passant de 173 mg/L à 929 mg/L d'urée traitée lorsque la densité varie entre 13 à 40 mA/cm². Cette allure s'explique par la dissolution accrue de l'anode sous l'effet d'un courant élevé, entraînant une production plus importante d'ions métalliques qui précipitent sous forme d'hydroxydes (Safwat & Matta, 2020). Ces hydroxydes favorisent la formation de floes plus volumineux, contribuant ainsi à une plus grande quantité de boue.

Tableau V.1 : Effets de la densité du courant sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation

Densité de courant (mA/cm ²)	Zn Faraday (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
13	183,01	215,0	1,175	173,63	4,3	1,29	7,31	8,43	2,0	2,1
22	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0
31	427,03	457,6	1,072	577,27	8,8	6,3	7,54	8,51	2,1	2,2
40	549,04	599,6	1,092	929,89	11,8	10,44	7,41	8,46	2,1	2,3

Sur la base des résultats de la **figure V.1** et du **tableau V.1**, une densité de courant de 22 mA/cm² est optimale du fait qu'elle a permis d'atteindre une élimination maximale de l'urée de 26 % en 30 minutes. À cette densité de courant, une quantité modérée d'environ 305 mg de zinc a été dissoute de l'anode après 9 minutes, et l'énergie spécifique était de seulement 3,8 kWh/m³, et une masse de boue égale à 384 mg/L. En résumé, cette densité de courant représente un compromis optimal pour maximiser l'efficacité du traitement tout en minimisant les coûts et les déchets.

V.2.2 Effets de la concentration initiale de l'urée et du temps d'électrolyse

L'effet de la concentration initiale du polluant et du temps de traitement sur l'EC est crucial pour optimiser l'efficacité du traitement (Atba et al., 2023). Afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur l'élimination de l'urée, des expériences ont été menées sur des solutions d'urée de concentrations initiales dans la plage de 0,4 g/L à 1,6 g/L, ce qui correspond à la plage de concentration normale de l'urée dans les reins et le sang (0 - 2,5 g/L) (de Lonlay et al., 2013). Les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants. La cinétique réactionnelle a été déterminée en fonction de la variation de la concentration initiale de l'urée pendant 30 minutes et des prélèvements ont été effectués périodiquement. Les résultats sont présentés dans la **figure V.2** et le **tableau V.2**.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Comme le montre la **figure V.2**, lorsque le temps de traitement augmente rapidement jusqu'à 9 minutes, les efficacités d'élimination de l'urée augmentent aussi en raison de l'augmentation du temps de contact entre l'urée et les espèces du zinc (II) et d'hydroxydes métalliques formés progressivement au cours du traitement. Après 9 minutes, une lente élimination de l'urée est observée, suggérant le temps optimal de traitement. Cette allure est probablement liée à la formation de floccs denses qui entraveraient l'adsorption du polluant, entraînant ainsi une stabilisation du taux d'élimination de l'urée.

En ce qui concerne la concentration initiale d'urée (**figure V.2**), il en ressortait que pour toutes les concentrations testées, il y a eu une augmentation rapide du taux d'élimination au début de l'électrolyse. Mais au cours du traitement, l'efficacité baissait progressivement et s'approchait d'une valeur presque constante à la fin du processus, et les efficacités du traitement sont meilleures lorsque la concentration initiale baisse. Par exemple : au bout de 09 minutes, les taux passent de 13% à 36% lorsque la concentration de l'urée augmente de 0,4 à 1,6. Selon la loi de Faraday, la quantité de dissolution des électrodes de zinc ne devrait pas être influencée par la concentration initiale du polluant. Le taux de production de Zn(II) et de Zn(OH)₂ formés par la suite est quasiment dépendant du temps d'électrolyse et du courant électrique.

En considérant les résultats obtenus, une concentration initiale d'urée de 1,2 g/L et un temps de traitement de 9 minutes ont été sélectionnés pour les manipulations ultérieures.

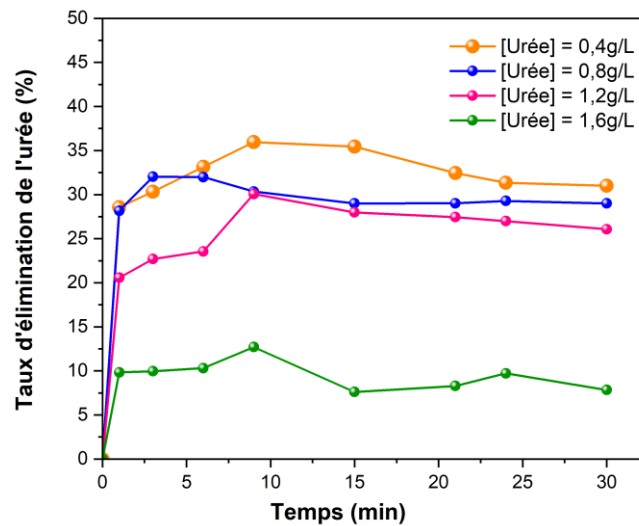


Figure V.2 : Effet de la concentration initiale et du temps de traitement sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : Densité de courant = 22 mA/cm² ; [NaCl] = 1,5 g/L ; pH₀ = 7,50 ; distance inter-électrode = 1 cm ; Temps de traitement = 30 min

- **Effet de la concentration initiale de l'urée sur les variables et les caractéristiques du processus**

Le **tableau V.2** présente les valeurs des variables observées après chaque manipulation d'EC en fonction de la concentration initiale d'urée. Une stabilité des valeurs de conductivité a été notée, suggérant que la dissolution des électrodes et la formation des produits de réaction n'ont pas significativement modifié l'équilibre ionique du milieu, ainsi qu'une augmentation du pH final en raison de la formation d'ions hydroxydes (OH⁻), comme cela été précédemment expliqué. La perte de masse des anodes varie de 385,06 à 338,3 mg, traduisant la dissolution progressive du matériau anodique sous l'effet des réactions électrochimiques. Le rendement faradique augmente de 1,066 à 1,109, indiquant une amélioration de l'efficacité du transfert de charge pour la dissolution des électrodes et la formation des espèces réactives nécessaires à la coagulation. Les tensions cellulaires s'étendent de 7,7 V à 9,6 V, et l'énergie spécifique après 30 minutes fluctue entre 3,8 et 4,8 kWh/m³, une fluctuation influencée par la concentration initiale d'urée et la résistance du milieu.

La masse de boue générée par EC reste stable autour de 380 mg/L, malgré l'augmentation de la concentration initiale d'urée. Cela indique que la formation de boue dépend principalement

de la dissolution de l'anode et de la précipitation des hydroxydes métalliques, plutôt que de la présence d'urée, qui reste soluble et n'influence pas directement la production de floes solides.

Tableau V.2 : Effets de la concentration initiale sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation

[Urée] (g/L)	Zn Faraday (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	α ₀ (mS/cm)	α _f (mS/cm)
0,4	305,02	325,06	1,066	383,02	8,0	3,95	7,40	8,42	0,1918	2,0
0,8	305,02	325,17	1,066	453,22	9,5	4,75	7,70	8,17	2,0	2,0
1,2	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0
1,6	305,02	334,03	1,095	386,25	9,6	4,8	7,53	8,22	0,1899	2,0

En tenant compte de tous ces facteurs, le choix de la concentration initiale permettant une élimination significative de l'urée tout en minimisant la consommation d'énergie a porté à une concentration initiale d'urée de 1,2 g/L, ce qui a conduit à une consommation d'énergie de 3,8 kWh/m³ et à une efficacité faradique de 1,109.

- **Étude cinétique**

La quantité de coagulant générée (hydroxyde de zinc) peut être déterminée selon la loi de Faraday (Adeogun & Balakrishnan, 2017). Étant donné que cette quantité peut être estimée pour un temps donné, la modélisation de l'élimination des polluants repose sur un phénomène d'adsorption (Kamaraj et al., 2015). Les procédures des études cinétiques ont suivi une approche similaire à celle des essais à l'équilibre (AlJaberi, 2024). Afin d'analyser les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption, deux modèles cinétiques distincts ont été appliqués : le modèle du pseudo-premier ordre (Eq III.1) et celui du pseudo-seconde ordre (Eq III.2), permettant de décrire la cinétique de l'adsorption de l'urée sur les hydroxydes de zinc.

Selon les résultats présentés dans la figure V.3 et le tableau V.3, les valeurs du coefficient de régression R² pour les deux modèles pseudo-premier et second ordre sont de 0,4192 et 0,98871 respectivement, cela indique que la cinétique d'élimination de l'urée à 1,2 g/L par EC suit le modèle de pseudo-seconde ordre. Cela suggère que le processus est principalement régi par des

interactions chimiques avec les sites actifs des électrodes, plutôt que par un simple mécanisme de diffusion. La forte valeur de q_e confirme l'efficacité du procédé, indiquant une affinité élevée des particules coagulantes pour l'urée, tandis que le coefficient k_2 met en évidence une réaction rapide vers l'équilibre. Ces paramètres montrent que la limitation du processus est davantage liée à la disponibilité des sites d'adsorption.

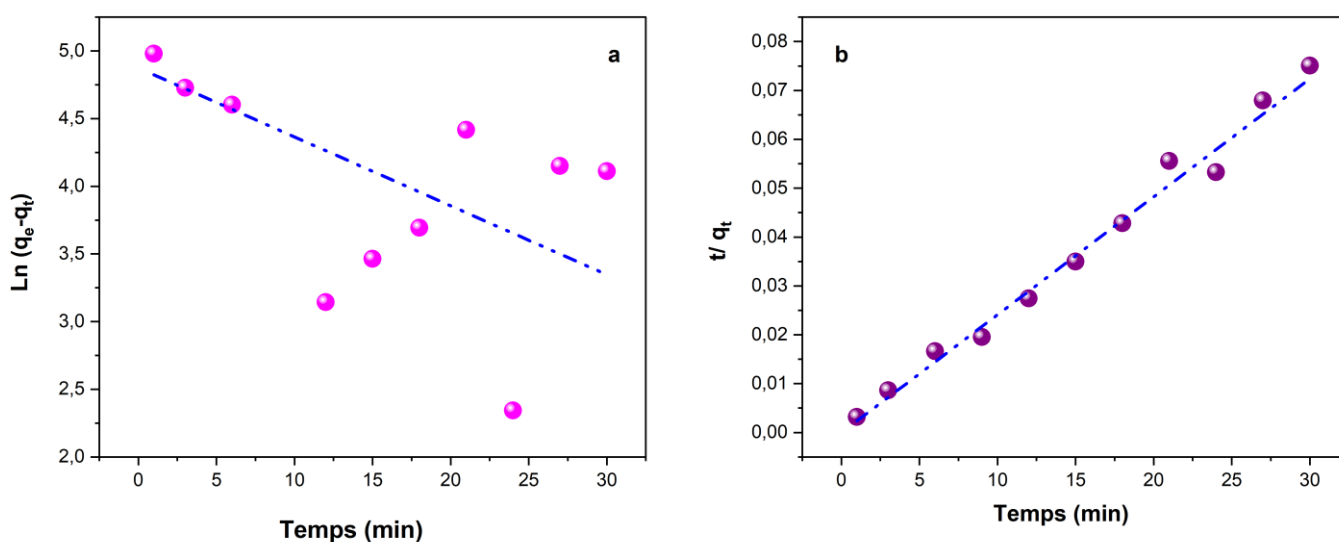


Figure V.3 : Étude cinétique de l'élimination de l'urée :

a) pseudo-première ordre. b) pseudo-second ordre

Tableau V.3 : Les paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-second ordre

	Paramètres	Valeurs
Pseudo-premier ordre	R^2	0,4192
	$K_1 \text{ min}^{-1}$	0,05091
	$q_e \text{ mg/g}$	131,08
Pseudo-seconde ordre	R^2	0,98871
	$K_2 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	0,0101
	$q_e \text{ mg/g}$	427,4

V.2.3 Effet du pH initial

Le pH est un facteur clé influençant les performances de l'EC, avec un impact significatif sur la qualité du traitement, tant positivement que négativement, car il affecte la conductivité de la solution, le potentiel zêta et la dissolution anodique (Moussa et al., 2017). Il peut aussi révéler la forme ionique des coagulants ainsi que la nature des espèces hydroxylées formées et par conséquent le mécanisme de coagulation.

Afin d'étudier ce paramètre, le pH initial de l'urée a été ajusté à 4,09 ; 7,60 et 10,13 à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH (0,1 mol/L). Les expériences ont été réalisées à 150 tr/min pendant 30 min, tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

La **figure V.4** montre que le pH initial a une influence significative sur le taux d'élimination de l'urée ; ce taux atteint un maximum de 42 % à un pH de 10,13 après 9 minutes d'électrolyse. Pour les autres valeurs de pH, l'efficacité est moins importante ; elle est de 27 % à un pH de 4 et de 30 % à un pH de 7,60. Le pH final de la solution augmente pendant l'électrocoagulation, comme indiqué dans la **figure V.4**. Les ions Zn^{2+} , issus de la dissolution du zinc, forment de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) en raison de leur faible solubilité ($K_s = 3 \cdot 10^{-17}$) (Pourbaix, 1974). Thermodynamiquement, ces hydroxydes se forment dans une plage de pH de 8,5 à 11,5, avec un maximum à un pH de 10,2, et des cations $Zn(OH)^+$ sont également présents (Ali et al., 2013). Les hydroxydes de zinc agissent comme coagulants dans l'adsorption de l'urée, et les complexes résultants permettent l'élimination de l'urée par décantation et flottation. Ces floccs, grâce à leur grande surface, augmentent leur capacité à collecter les polluants (Abdulrazzaq et al., 2021; Shaker et al., 2023). Cependant, au cours du temps, des couches d'oxyde stables peuvent se former sur l'anode, notamment sous forme de ZnO ou de complexes hydroxydes, réduisant ainsi la surface active disponible pour la dissolution du zinc et entraînant un phénomène de passivation. Ce processus limite la libération d'ions Zn^{2+} et diminue l'efficacité du traitement, ce qui explique la légère baisse du taux d'élimination observée après un certain temps d'électrolyse (Safwat et al., 2019; Shaker et al., 2023).

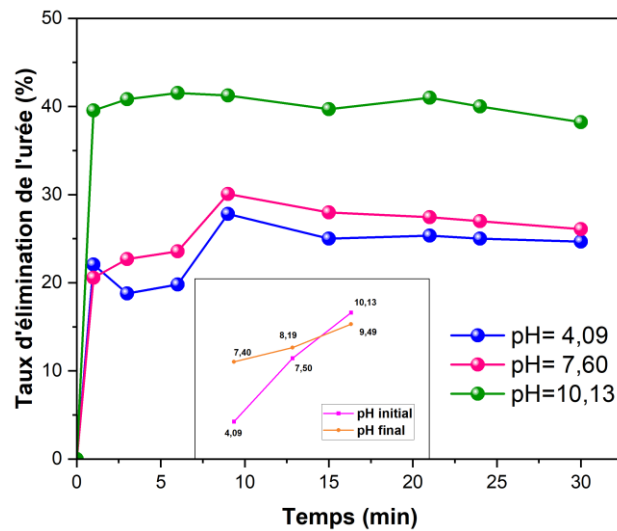


Figure V.4 : Effet du pH initial sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; Densité de courant = 22 mA/cm^2 ;
 $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; distance inter-électrode = 1 cm ; Temps de traitement = 30 min

- **Effet du pH sur les variables et les caractéristiques du processus**

Le **tableau V.4** montre que quel que soit le pH initial testé (4,09 ; 7,60 ; 10,13), le pH final est basique, reflétant la génération d' H_2 à la cathode, ce qui accroît la concentration en ions OH^- dans la solution. Cette hausse favorise la formation de floccs insolubles d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$), contribuant ainsi à l'élimination des polluants ([Hakizimana et al., 2017](#)). La concentration de zinc reste stable à 305 mg/L . La perte de masse de l'anode varie légèrement, mais reste autour de 340 mg . L'efficacité du courant de Zn est constante autour de 1,11, traduisant ainsi une bonne conversion électrochimique du zinc en espèces réactives. De même, le voltage et la consommation d'énergie, proches de $4,0 \text{ kWh/m}^3$, restent relativement stables, indiquant une optimisation des paramètres électriques du procédé. La conductivité initiale et finale de la solution montre peu de variations, soulignant ainsi une stabilité ionique pendant l'EC.

La masse de boue générée par l'EC est influencée par les variations de pH. À un pH de 4, elle atteint 417 mg/L , puis diminue avec l'augmentation du pH à 7, atteignant 384 mg/L . Cependant, lorsque le pH augmente à 10, la masse de boue augmente à 435 mg/L . Cette variation s'explique par la formation et la solubilité des hydroxydes métalliques, en particulier l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$. À un pH acide (pH = 4), la dissolution de l'anode est favorisée, entraînant une

production plus importante d'ions métalliques, ce qui augmente la masse de boue. À un pH neutre (pH = 7), la solubilité des hydroxydes est plus élevée, réduisant la précipitation et donc la quantité de boue formée. En revanche, à un pH basique (pH = 10), la précipitation des hydroxydes devient optimale, favorisant la formation de floccs plus volumineux et augmentant la masse de boue. Ainsi, le pH joue un rôle clé dans la stabilité et la quantité de boue produite lors du processus d'EC.

Tableau V.4 : Effets du pH initial sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation

pH _{initial}	Zn _{Faraday} (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pHi	pHf	α ₀ (mS/cm)	α _f (mS/cm)
4.09	305,02	340,7	1,117	417,38	7,8	3,9	4,09	7,40	2,0	2,0
7.60	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0
10.13	305,02	341,1	1,118	435,47	8,2	4,1	10,13	9,49	2,2	2,0

Bien que le pH de 10 offre le meilleur rendement et une grande efficacité de traitement, le choix s'est porté sur un pH libre afin d'éviter l'ajout de produits chimiques et de faciliter les manipulations industrielles à l'avenir. Cette approche permet de réduire les coûts opérationnels tout en améliorant la faisabilité du procédé à grande échelle. En laissant le pH évoluer naturellement au cours de l'EC, le processus devient plus durable et adaptable aux variations des effluents traités, ce qui est essentiel pour une application industrielle efficace.

V.2.4 Effet de la concentration en électrolytes

La conductivité initiale d'une eau brute permet de définir sa capacité à conduire le courant électrique. Dans le cas d'un traitement d'EC, cette conductivité est insuffisante pour conduire un courant optimal ; à cet effet, l'ajout d'un électrolyte support est indispensable. Cet ajout d'électrolyte, prévient les effets de migration, augmente la conductivité de la solution, réduit la chute ohmique et la consommation d'énergie. Par ailleurs, l'électrolyte influence la cinétique de l'électrodissolution des anodes sacrificielles et peut également affecter la formation des floccs en influençant la double couche protectrice des coagulants (Garcia-Segura et al., 2017). En se référant à plusieurs travaux (Chen et al., 2000; Cherifi et al., 2023), le chlorure de sodium (NaCl) a été choisi pour améliorer la conductivité de l'effluent à traiter. Les ions chlorures

atténuent les effets indésirables d'autres anions, tels que HCO_3^- et SO_4^{2-} , en empêchant la précipitation du carbonate de calcium. Cette précipitation pourrait engendrer un dépôt isolant sur les électrodes, augmentant la résistance électrique et diminuant l'efficacité électrochimique (Z. Liu et al., 2024). De plus, il a été constaté que la présence d'ions chlorure contribue efficacement au traitement des eaux (Moussa et al., 2017). Les différentes concentrations de NaCl testées sont 0,5 ; 1,0 et 1,5 g/L.

- Rendement d'élimination de l'urée

La figure V.5 présente la variation de l'élimination de l'urée sous l'effet de l'ajout d'électrolyte support. Une légère évolution du taux d'élimination de l'urée a été observée à la fin des tests de 30 minutes avec une augmentation de la concentration de NaCl, passant de 24, 25 et 26 % avec des concentrations de NaCl de 0,5, 1 et 1,5 g/L respectivement. Cependant, ce rendement était presque similaire pour toutes les séparations ($R = 30\%$) après 9 minutes et diminuait légèrement pendant le reste du temps des tests. Ces résultats peuvent être attribués au dépôt potentiel des ions (Na^+ , Cl^- et Zn(II)) et de particules de boue sur la surface du matériau de l'électrode, formant ainsi une couche d'oxyde qui inhiberait la dissolution du métal et réduirait ainsi la dissolution de l'électrode avec un temps de traitement supplémentaire (Graça et al., 2019; Tiaba et al., 2017).

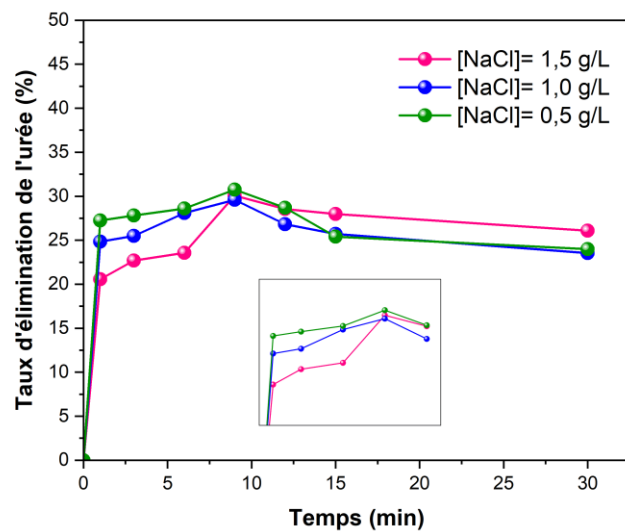


Figure V.5 : Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[\text{Urée}]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; Densité de courant = 22 mA/cm^2 ; $\text{pH} = 7,60$;
distance inter-électrode = 1 cm ; Temps de traitement = 30 min

- **Effet de la concentration de NaCl sur les variables et les caractéristiques du processus**

Comme il est indiqué dans le **tableau V.5**, la diminution de la concentration initiale de l'électrolyte entraîne une réduction de la conductivité de l'effluent, ce qui diminue l'efficacité du courant et nécessite l'application d'un potentiel plus élevé, et vice versa. Par rapport aux variations de pH, il est à noter que le pH final se rapproche du pH initial avec une concentration élevée de NaCl, indiquant une meilleure stabilisation du pH. On observe une diminution du potentiel (de 22,8 V à 7,7 V) et de la consommation d'énergie (de 11,4 à 3,8 kWh/m³) en fonction de l'augmentation de la conductivité. L'efficacité du courant augmente également avec la concentration de NaCl, passant de 0,924 à 1,109. Ces résultats montrent que l'ajout de NaCl améliore la dissolution anodique, l'efficacité du courant et la conductivité de la solution. La conductivité du milieu influence donc le rendement faradique, le voltage, la consommation d'énergie, et par conséquent, le coût de l'opération de traitement (**Kuokkanen, 2016**).

L'augmentation de la concentration en NaCl réduit la masse de boue générée par EC passant de 566 mg/L à 384 mg lorsque la concentration de NaCl augmente de 0,5 g/L à 1,5 g/L. Cette diminution s'explique par l'amélioration de la conductivité, la modification de la double couche électrochimique, la prévention des précipitations indésirables et la formation de complexes solubles avec les ions métalliques, optimisant ainsi l'efficacité du processus (**Kuokkanen, 2016**).

Tableau V.5 : Effets de la concentration du NaCl sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation.

[NaCl] _{initial}	Zn _{Faraday} (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
0.5	305,02	281,8	0,924	566,08	22,8	11,4	6,91	7,03	0,699	0,703
1.0	305,02	318,9	1,046	519,74	11,4	5,7	7,77	7,86	1,396	1,368
1.5	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0

En conclusion, une concentration de 1,5 g/L de NaCl apparaît comme un choix optimal, car elle permet d'améliorer l'efficacité du processus en maximisant le rendement d'élimination tout en réduisant la consommation énergétique.

V.2.5 Effet de la distance inter-électrode

La distance inter-électrodes est une variable importante en ce qui concerne les coûts opérationnels et influence la chute ohmique et la consommation d'énergie dans une cellule d'EC (Safwat, 2020). Dans cette étude, les effets de trois distances inter-électrodes (1 cm, 2 cm et 3 cm) ont été analysés. Cette variation permet d'évaluer comment l'espacement des électrodes peut être optimisé pour réduire les pertes énergétiques et améliorer l'efficacité du processus d'EC.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

La **figure V.6** montre que l'efficacité de l'élimination de l'urée décroît en augmentant la distance inter-électrodes. La meilleure élimination de l'urée (30%) a été obtenue avec le plus petit écartement de 1 cm après 9 minutes d'EC. Cela peut s'expliquer par la concentration plus élevée d'espèces ioniques à courte distance inter-électrodes, entraînant une intensité de courant plus grande et un rendement faradique amélioré, ce qui favorise la libération accrue d'ions coagulants et leur interaction efficace avec les espèces présentes dans la solution. Cette dynamique accélère la formation des hydroxydes métalliques et optimise la coagulation des contaminants (Attour et al., 2014). Une autre explication possible est que les faibles distances inter-électrodes génèrent un champ électrique avec un gradient de potentiel élevé et une faible résistance au mouvement des ions. Ce phénomène favorise la formation rapide d'espèces d'hydroxyde métallique et accélère la collision des particules précipitées avec les polluants, les nutriments et les bulles d' H_2 (Fayad, 2017).

Par contre, aux plus grandes distances entre les électrodes, les interactions ioniques entre les polluants et le polymère d'hydroxyde, ainsi que l'attraction électrostatique sont limitées, ce qui réduit le rendement d'élimination des polluants. Des résultats similaires ont été observés par les auteurs (Hakizimana et al., 2017; Safwat et al., 2019). Sur la base des résultats obtenus, la distance inter-électrode a été fixée à 1,0 cm.

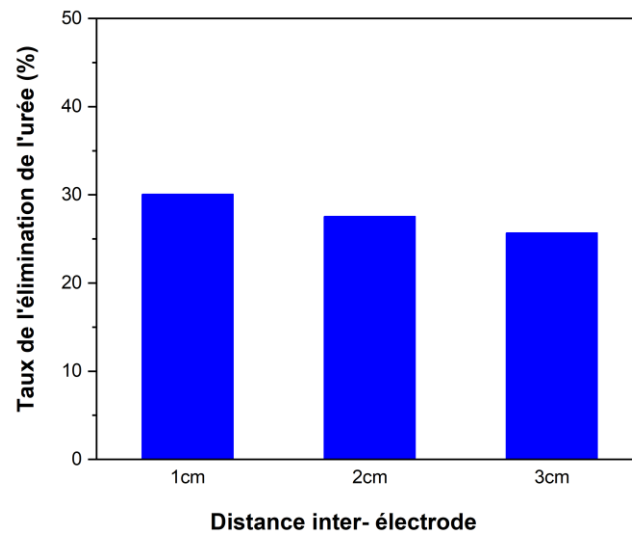


Figure V.6 : Effet de la distance inter-électrodes sur l'élimination de l'urée
Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; Densité de courant = 22 mA/cm^2 ; $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $pH_0 = 7,60$; Temps de traitement = 9 min

- **Effet de la distance inter-électrodes sur les variables et les caractéristiques du processus**

Le **tableau V.6** résume l'effet de la distance inter-électrodes sur différents paramètres de l'EC. À mesure que la distance inter-électrodes augmente, la perte de poids de l'anode diminue légèrement, passant de 338,3 mg à 331,7 mg, probablement en raison de la réduction des interactions électrochimiques. Cependant, la tension cellulaire et la consommation énergétique augmentent de 7,7 V à 16,3 V et de 3,8 kWh/m³ à 8,2 kWh/m³, respectivement, indiquant que les plus grandes distances nécessitent plus d'énergie et entraînent une résistance électrique accrue.

Le pH et la conductivité initiale et finale montrent peu de variations significatives, ce qui suggère que la conductivité est moins influencée par l'écart entre les électrodes dans les conditions testées.

La masse de boue générée augmente légèrement avec l'augmentation de la distance inter-électrode. Ce phénomène s'explique par la diminution de l'intensité du champ électrique lorsque les électrodes sont plus éloignées, ce qui réduit l'efficacité de l'EC et favorise la formation de floes moins compacts, entraînant une légère augmentation de la quantité de boue produite.

Tableau V.6 : Effets de la distance inter-électrode sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation.

D _{inter-électrode} (cm)	Zn Faraday (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
1	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0
2	305,02	331,6	1,087	388,12	12,4	6,2	7,77	8,36	1,822	1,836
3	305,02	331,7	1,088	401,92	16,3	8,2	7,77	8,36	1,846	1,948

Sur la base des résultats obtenus dans cette section, la distance inter-électrode a été fixée à 1,0 cm, celle-ci offrant la meilleure efficacité en termes de rendement d'élimination, d'efficacité du courant et de consommation énergétique.

V.2.6 Effet de la température

L'impact de la température sur l'efficacité de l'élimination des polluants par EC est rarement abordé dans la littérature, malgré plus d'un siècle d'utilisation de cette technologie. Dans le cadre du procédé électrolytique, la température est généralement difficile à contrôler, car elle fluctue en fonction du lieu et des saisons (Fayad, 2017). Toutefois, son influence revêt une importance majeure. En effet, la température est un facteur important pour la nature et la force de l'adsorption, permettant de déterminer si le processus est exothermique ou endothermique (Al-Raad et al., 2020; Al-Raad & Hanafiah, 2021). L'impact de la température de la solution sur l'élimination de l'urée par EC a été étudié dans une plage de 10 à 40°C. Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale d'urée de 1,2 g/L, une densité de courant de 22 mA/cm², un pH initial réel de la solution (7,60) et un temps de traitement de 30 minutes.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Les résultats de l'effet de la température (figure V.7) montre que le taux d'élimination de l'urée, a tendance à la baisse avec l'augmentation de la température. Les taux d'élimination observés étaient de 40 % à 10°C, 30 % à 20°C, 26 % à 30°C et 23 % à 40°C. Ce comportement est qualitativement en accord avec la diminution souvent constatée de la force d'interaction entre le sorbant (les coagulants métalliques) et l'urée à des températures plus élevées. Cette diminution pourrait être due à une réactivité chimique réduite à des températures élevées, affectant ainsi les réactions d'EC. De plus, la solubilité et la mobilité des espèces chimiques et

des ions dans la solution peuvent changer avec la température, réduisant ainsi l'efficacité du processus.

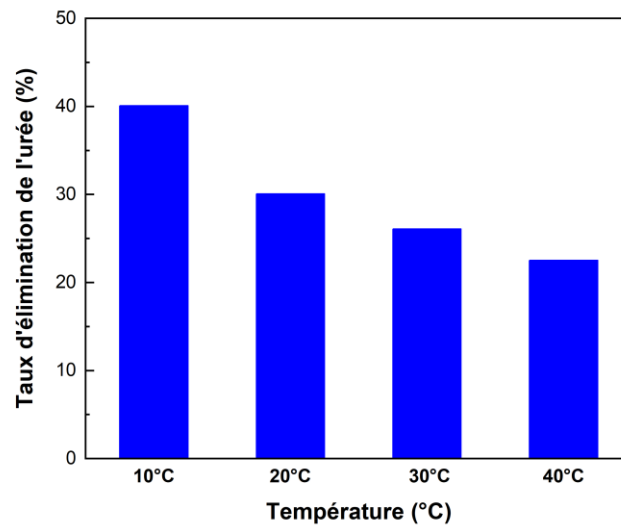


Figure V.7 : Effet de la température sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; Densité de courant = 22 mA/cm^2 ;
 $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $pH_0 = 7,60$; distance inter-électrode = 1 cm ; Temps de traitement = 9 min

- **Effet de la température sur les variables et les caractéristiques du processus**

D'après le **tableau V.7**, on observe que la perte de masse de l'anode varie légèrement avec la température, passant de $334,04 \text{ mg}$ à $329,21 \text{ mg}$. L'efficacité du courant de zinc reste proche de 1 pour toutes les valeurs, indiquant une performance relativement stable du processus électrochimique, indépendamment des variations thermiques. La tension électrique nécessaire diminue avec l'augmentation de la température, passant de $11,9 \text{ V}$ à $7,0 \text{ V}$, ce qui entraîne également une réduction de la consommation d'énergie, de $5,95 \text{ kWh/m}^3$ à $3,5 \text{ kWh/m}^3$. En revanche, la masse de boue générée tend à augmenter légèrement avec l'élévation de la température, atteignant environ 400 mg/L . Cette augmentation pourrait être attribuée à une modification des mécanismes de précipitation ou à une variation de la solubilité des espèces formées. Ces observations soulignent l'importance de la température non seulement sur l'efficacité énergétique du procédé, mais aussi sur les phénomènes électrochimiques et la gestion des sous-produits générés.

Tableau V.7 : Effets de la température sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation

Température (°C)	Zn Faraday (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	α ₀ (mS/cm)	α _f (mS/cm)
10	305,02	334,04	1,095	407,87	11,9	5,95	7,83	8,61	1,325	1,718
20	305,02	338,3	1,109	384,38	7,7	3,8	7,60	8,19	2,1	2,0
30	305,02	335,07	1,099	392,97	6,4	3,2	7,61	8,39	2,3	1,832
40	305,02	329,21	1,08	424,89	7,0	3,5	6,34	7,8	2,9	1,777

Sur la base des résultats obtenus, une température de 20°C, offre le meilleur compromis entre l'efficacité d'élimination de l'urée, l'efficacité du courant, la consommation énergétique et la masse de boue générée.

- **Etude thermodynamique**

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes régissant l'élimination de l'urée par EC, une analyse thermodynamique a été menée pour évaluer l'influence de la température sur le comportement du système. Cette approche permet non seulement de caractériser la nature des interactions entre l'urée et les espèces coagulantes, mais aussi de déterminer le degré de spontanéité et le type d'adsorption impliqué. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir du diagramme de Van't Hoff (Eqs. III.16-18). Leur ajustement a été réalisé dans une plage de températures allant de 283 à 313 K, où le logarithme du coefficient de distribution est tracé en fonction de 1/T et illustré sur la **figure V.8**. Les valeurs des différents paramètres obtenus sont résumées dans le **tableau V.8**.

D'après le **tableau V.8**, la valeur négative de ΔH indique que l'adsorption de l'urée sur les hydroxydes de zinc dissous est un processus exothermique. De plus, l'amplitude de la chaleur libérée, comprise entre -20 et -40 kJ/mol, suggère une physiosorption, caractérisée par des interactions de faible énergie entre l'adsorbat et la surface adsorbante (**Parga et al., 2009**).

Par ailleurs, les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) demeurent positives et augmentent avec la température, ce qui révèle que l'élimination de l'urée est un processus non spontané, nécessitant un apport énergétique externe pour être favorisée (**Shankar et al., 2021**).

Enfin, la valeur négative de ΔS suggère l'absence de modification significative de la structure interne des adsorbants (des hydroxydes de zinc précipités) au cours du processus, traduisant un agencement relativement ordonné des molécules d'urée adsorbées et une stabilité des degrés de liberté du système (Parga et al., 2009).

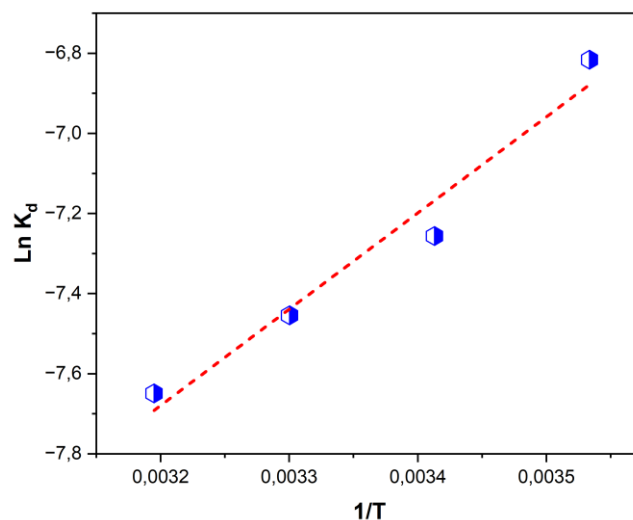


Figure V.8: Etude thermodynamique

Tableau V.8: Les paramètres thermodynamiques

Température (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)
283			16,19
293	-19,98	-127,8	17,47
303			18,74
313			20,02

V.2.7 L'analyse du cycle de vie

L'analyse du cycle de vie des électrodes (ACV) est essentielle pour optimiser les technologies de traitement des eaux usées par électrocoagulation, en identifiant les conditions de traitement les plus efficaces tout en mettant en évidence les aspects nécessitant des améliorations. Son intégration permet une évaluation approfondie des impacts environnementaux et économiques,

contribuant au développement durable du secteur de l'eau et à l'orientation des politiques futures (Leovac Maćerak et al., 2024; Li et al., 2024; Llanos et al., 2017).

Dans cette étude, après avoir optimisé les paramètres de EC, nous avons adopté cette approche pour analyser l'effet des cycles séquentiels sous différentes conditions opératoires à savoir le pH initial de la solution libre, à pH = 10, ainsi que la nature de cathode sur l'élimination de l'urée.

V.2.7.1 L'effet du pH

Une série d'expériences d'EC en continu a été réalisée pour éliminer l'urée dans les conditions déjà optimisées ($[urée]_0 = 1,2$ g/L, densité de courant de 22 mA/cm², temps de traitement = 30 min, $[NaCl] = 1,5$ g/L, distance inter-électrode = 1 cm) en variant le pH initial de la solution : pH libre = $6,66$ et pH = 10 . À la fin de chaque cycle, la solution est filtrée, et le filtrat obtenu est réutilisé pour le cycle suivant, ce processus étant répété jusqu'au quatrième cycle (EC-EC-EC-EC). Cette stratégie permet de réduire les interférences causées par les sous-produits, tout en assurant un contrôle précis des paramètres chimiques et énergétiques à chaque étape. Elle favorise également une précipitation progressive et ciblée, tout en optimisant les coûts opérationnels.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Les résultats présentés dans la **figure V.9** montrent que l'efficacité d'élimination de l'urée croît progressivement avec le nombre de cycles d'EC, atteignant un maximum après deux cycles, ce qui souligne l'importance des premières étapes dans la réduction des contaminants. À pH = 10 , l'efficacité est de 56% supérieure à celle observée à pH libre ($R = 42$), probablement en raison des réactions électrochimiques plus favorables en milieu alcalin, où les ions zinc libérés forment des complexes ou des hydroxydes facilitant l'adsorption et la précipitation de l'urée.

Après le deuxième cycle, il est observé un tassement approximativement constant des éliminations de l'urée, raison d'une limitation des réactions de précipitation des ions $Zn(OH)_2$ formés, mais aussi de la probabilité d'épuisement de la surface des électrodes ou de l'accumulation de sous-produits interférents. Ces résultats mettent en lumière les avantages des cycles séquentiels d'EC avec des électrodes en zinc, en garantissant un contrôle optimal des paramètres chimiques et une réduction efficace des coûts tout en favorisant une élimination ciblée de l'urée (Shaban et al., 2023, 2024).

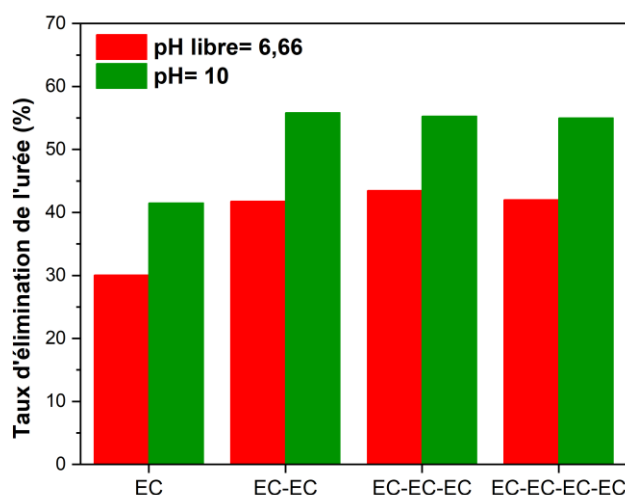


Figure V.9 : Effet du cycle d'EC sur l'élimination de l'urée en fonction de pH
 Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; densité de courant = 22 mA/cm^2 ; $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; distance inter-électrode = 1 cm ; temps de traitement = 9 min

- **Effet du cycle séquentiel d'EC sur les variables et les caractéristiques du processus**

Les résultats présentés dans le **tableau V.8** pour les cycles d'EC révèlent une progression linéaire dans la libération de zinc, avec une concentration théorique augmentant d'environ de $91,6 \text{ mg/L}$ par cycle. Cela souligne la stabilité du processus électrochimique, où chaque cycle fournit une contribution constante en ions Zn^{2+} . Toutefois, une diminution progressive de l'efficacité du courant est observée au fil des cycles, probablement due à l'épuisement des électrodes ou à la saturation progressive de la solution en produits chimiques. Par ailleurs, la consommation énergétique diminue légèrement au cours des cycles, ce qui pourrait refléter une stabilisation du système ou une optimisation involontaire. Le pH joue également un rôle crucial : dans un environnement à pH libre (6,66), l'alcalinité croît après chaque cycle, tandis qu'à un pH initialement élevé (10), la stabilité chimique est mieux maintenue. Ces observations montrent que le pH influence de manière significative les réactions chimiques impliquées dans la dissolution du zinc et la formation de complexes ou de floes. Au cours des trois premiers cycles, la masse de boue diminue probablement en raison de la compaction des floes et de la redissolution partielle des précipités.

Tableau V.9 : Effets du cycle EC sur les variables et les caractéristiques d'EC

	Zn _{Théorique} (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pHi	pHf	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
pH _{libre} = 6,66										
EC	91,6	104,74	1,14	147,12	7,6	1,14	6,66	7,17	1,966	2,00
EC-EC	183,2	100,38	0,55	142,25	7,0	1,05	7,17	7,34	2,00	1,954
EC-EC-EC	274,8	99,97	0,36	141,07	7,9	1,185	7,34	8,33	1,954	1,934
EC-EC-EC- EC	366,4	106,85	0,29	157,64	6,6	0,99	8,33	8,74	1,934	1,907
pH= 10										
EC	91,6	144,37	1,58	251,81	8,8	1,32	10,12	9,65	2,00	2,00
EC-EC	183,2	107,44	0,59	169,54	6,9	1,035	9,65	9,53	2,00	2,00
EC-EC-EC	274,8	107,6	0,39	151,99	7,5	1,125	9,53	9,71	2,00	2,00
EC-EC-EC- EC	366,4	110,89	0,30	178,60	6,3	0,945	9,71	9,79	2,00	2,00

Dans cette section, nous avons appliqué une approche séquentielle basée sur plusieurs cycles d'EC. Les résultats montrent une amélioration du rendement d'élimination de l'urée après deux cycles, ce qui souligne l'efficacité accrue du traitement multi-étapes pour optimiser la performance du processus.

V.2.7.2 Effet de la nature de la cathode

Pour examiner l'impact de la nature de la cathode sur le taux d'élimination de l'urée, deux matériaux ont été testés : le zinc et l'aluminium en maintenant constantes les autres conditions expérimentales préalablement optimisées (une anode de zinc, densité de courant de 22 mA/cm², pH libre, concentration initiale d'urée de 1,2 g/L, et concentration de NaCl de 1,5 g/L). Lors de la première série d'expériences, nous avons étudié la cinétique du processus pendant 30 min, tandis que la deuxième série a consisté en un cycle séquentiel d'EC. Cette approche a permis de comparer les performances du zinc et de l'aluminium utilisés comme cathode et de mettre en évidence les différences entre les deux systèmes.

- Rendement d'élimination de l'urée

La **figure V.10** montre l'évolution du taux d'élimination de l'urée en fonction du temps pour les deux types de cathodes. La configuration Zn/Al affiche un rendement supérieur dès le début du traitement, atteignant environ 40 % au bout de 9 minutes, avant de se stabiliser autour de 32 %. À l'inverse, la configuration Zn/Zn commence avec un taux plus faible d'environ 20 %, puis progresse lentement pour atteindre 30 % après 9 minutes, avant de se stabiliser à 26 %. La **figure V.11** compare l'efficacité des deux configurations lors de cycles d'EC. On note que le système Zn/Al offre un meilleur rendement initial de 39 % contre 30 % pour le système Zn/Zn, mais les performances se rapprochent lors des cycles ultérieurs, atteignant des taux très proches de 42 % et 44 % respectivement.

Ces résultats indiquent que la cathode en aluminium associée à une anode en zinc favorise une efficacité électrochimique supérieure, principalement grâce à une différence de potentiel importante (0,90 V) entre les électrodes. Cette différence dynamise les réactions électrochimiques, comme l'oxydation du zinc à l'anode et la réduction ou production d'hydrogène à la cathode. Cette configuration optimise la dissolution anodique du zinc, générant plus d'ions Zn^{2+} actifs pour la coagulation. À l'inverse, le système Zn/Zn, avec un potentiel quasi nul, se révèle moins performant. Cependant, sur les cycles successifs, le système Zn/Al peut voir ses performances initiales diminuer en raison d'effets de passivation, d'interactions chimiques ou de la saturation des espèces actives. En revanche, la configuration Zn/Zn, bien que moins dynamique, montre une stabilité accrue sur le long terme, ce qui pourrait indiquer une meilleure résistance dans des conditions prolongées.

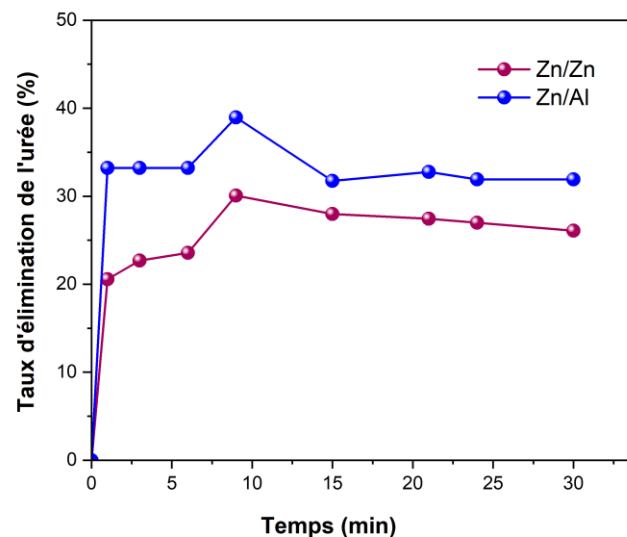
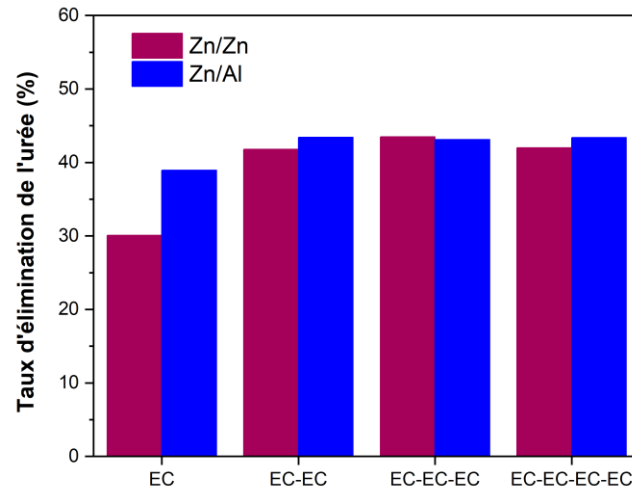


Figure V.10 : Effet de la nature des électrodes sur l'élimination de l'urée par EC.

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; densité de courant = 22 mA/cm^2 ; $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,66$; distance inter-électrode = 1 cm ; temps de traitement = 30 min .

**Figure V.11 :** Effet du cycle d'EC sur l'élimination de l'urée en fonction de la nature de la cathode

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; densité de courant = 22 mA/cm^2 ; $[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,66$; distance inter-électrode = 1 cm ; temps de traitement = 30 min

- **Effet du type de cathode et le cycle séquentiel d'EC sur les variables et les caractéristiques du processus**

Les résultats du **tableau V.10** illustrent une diminution progressive de la perte de masse de l'anode et de l'efficacité du courant de zinc au fur et à mesure que les cycles progressent, probablement en raison de la passivation de l'anode ou de la saturation du milieu. Cette saturation résulte de l'accumulation d'ions zinc et de sous-produits électrochimiques, altérant progressivement les conditions de réaction et limitant la disponibilité des espèces actives nécessaires au processus. Parallèlement, une augmentation du pH final est observée, reflétant la production d'ions hydroxydes, tandis que la consommation énergétique augmente légèrement, ce qui indique une intensité croissante du processus. En comparant les résultats des cycles d'urée dans les deux configurations, Zn/Al (**tableau V.10**) et Zn/Zn (**tableau V.9**) à pH libre, on constate que la consommation énergétique est plus faible dans le cas de Zn/Zn (1,14

kWh/m³ pour l'EC). Cependant, on observe une efficacité du courant légèrement inférieure dans cette configuration, ainsi qu'une fluctuation plus marquée de la masse de boue au fil des cycles, comparée à une tendance plus stable pour Zn/Al. La masse de boue générée est légèrement supérieure que dans le système Zn/Zn. Cette différence peut être attribuée à l'influence de l'aluminium sur les réactions électrochimiques, notamment la formation d'hydroxydes d'aluminium qui favorisent l'agrégation des particules et la coagulation. Cependant, quelle que soit la nature des électrodes, la masse de boue tend à diminuer avec l'augmentation du nombre de cycles, probablement en raison de la compaction progressive des floccs et de la redissolution partielle des précipités au fil des traitements.

Tableau V.10 : Effets du cycle EC avec Zn/Al sur les variables et les caractéristiques d'EC

	Zn Théorique (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
EC	91,6	168,66	1,84	301,03	8,7	1,31	6,66	8,39	2,0	2,0
EC-EC	183,2	173,6	0,95	179,68	9,8	1,47	8,39	9,36	2,0	2,0
EC-EC-EC	274,8	113,58	0,41	176,47	10,0	1,5	9,36	9,72	2,0	2,0
EC-EC-EC- EC	366,4	113,51	0,31	168,81	11,0	1,65	9,72	9,79	2,0	2,0

L'utilisation de l'aluminium comme cathode améliore le rendement d'élimination de l'urée, mais entraîne également une augmentation de la consommation énergétique et une réduction de l'efficacité du courant. Ce compromis entre performance et efficacité énergétique souligne l'importance du choix du matériau de la cathode pour optimiser le procédé d'EC.

V.3 Elimination de l'urée par coagulation- floculation

L'objectif principal de cette étude est de tester la faisabilité de l'élimination de l'urée par la technique de la coagulation-floculation d'une part, mais d'autre part de la combiner avec l'électrocoagulation déjà optimisée dans la section précédente. Dans la littérature, différents types de coagulants sont utilisés comme coagulants chimiques tels que le sulfate d'alumine et le sulfate de fer qui ont démontré leur grande efficacité dans le traitement d'eaux potables et résiduaires (X. Liu et al., 2021; Mortadi et al., 2025). Dans notre étude, le choix du sulfate de

zinc a été basé sur des recherches antérieures qui soulignent son utilisation en présence d'électrodes en zinc (Safwat, 2020; Safwat & Matta, 2020). Tout d'abord, l'effet de la dose d'adsorbant chimique a été étudié en variant la masse de ZnSO_4 de 2 à 8 g/L, notant ainsi qu'une masse constante du flocculant SP6 de 1 mg/l a été ajoutée à la solution d'urée de concentration 1,2 g/L. Les résultats présentés dans la **figure V.12**, montrent que l'augmentation progressive de la dose de coagulant de 2 g/L à 6 g/L améliore le taux d'élimination de l'urée, passant de 18% à 21%. Cependant, une dose de 8 g/L décroît le taux à 17%, probablement en raison de la saturation du coagulant ou d'interactions complexes à haute concentration (Safwat & Matta, 2020). Afin de limiter les risques potentiels associés à l'introduction de sulfate de zinc et de réduire l'utilisation excessive de coagulant, la concentration de ZnSO_4 a été limitée à 2 g/L dans un but d'offrir un meilleur équilibre entre l'efficacité et le coût du traitement, et aussi démontrer l'importance de considérer plusieurs facteurs, et non pas seulement le taux d'élimination, lors de la détermination de la dose optimale du coagulant.

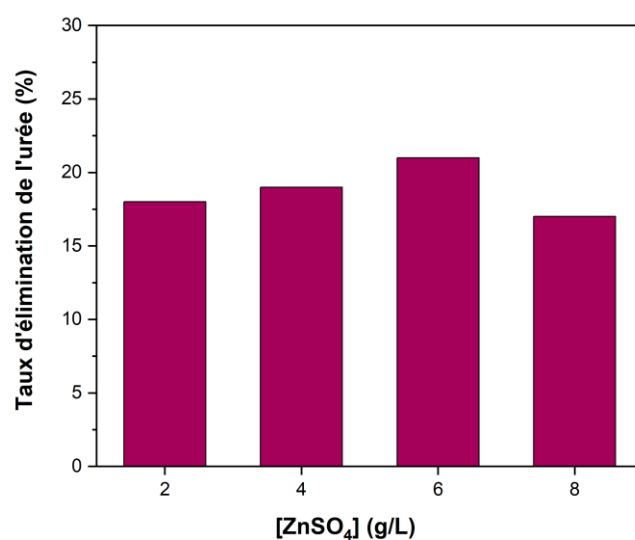


Figure V.12 : Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[\text{Urée}]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6,66$

V.3.1 Élimination de l'urée par la combinaison : Électrocoagulation/Coagulation chimique

Cette partie consistait à appliquer les deux procédés : l'EC et la CC successivement mais de deux manières différentes : l'EC suivi par CC et CC suivi par EC. Notant que cette combinaison

de procédés a été utilisée pour traiter l'effluent de l'urée synthétique dans les meilleures conditions préalablement déterminées dans les sections V.2 et V.3. À la fin du traitement par EC, le procédé de CC était appliqué sur l'effluent électrocoagulé après une filtration sur papier filtre et vice versa. Il est important de rappeler que les meilleures conditions opératoires déterminées lors de l'application du procédé EC seul ont été obtenues en appliquant une intensité de courant de 22 mA/cm² pendant un temps d'électrolyse de 9 min et en utilisant 1,2 g/L d'urée et 1,5 g/L de NaCl à un pH_{libre} = 6,66. Les meilleures conditions opératoires de la CC utilisées sont : 2 g/L de ZnSO₄, 1 mg/L de SP6, et un pH_{libre} = 6,66.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Les résultats présentés dans la **figure V.13** montrent que l'EC seule est plus efficace que la coagulation chimique (CC), bien que la quantité de coagulant (0,454 g/L de Zn(II)) soit plus élevée que la quantité expérimentale de zinc générée par l'EC (0,74 mg/L mesurée par la technique analytique de la norme APHA 3500-Zn F). Cela peut s'expliquer par le fait que les cations de zinc générés électrochimiquement peuvent se convertir en coagulant d'hydroxyde de zinc grâce à l'évolution constante des ions hydroxyde à la cathode, tandis que dans le cas de la coagulation chimique, l'hydrolyse du sulfate de zinc entraîne une diminution du pH, ce qui peut affecter l'efficacité de l'élimination de l'urée.

L'efficacité de l'élimination de l'urée est influencée par l'ordre des procédés employés ; la combinaison CC-EC donne une performance supérieure à 35% par rapport à la combinaison EC-CC, où le taux d'efficacité est d'environ 24%. Cela pourrait être dû à plusieurs facteurs ; tout d'abord, dans le cas de la méthode EC-CC, les ions zinc générés électrochimiquement pendant l'EC pourraient être plus réactifs ou disponibles pour la coagulation que les ions zinc formés par la dissolution du sulfate de zinc pendant le CC. De plus, l'EC pourrait favoriser la formation des floes de taille plus grandes et aussi plus stables, plus faciles à éliminer par filtration. Cela suggère que la séquence dans laquelle les procédés sont appliqués joue un rôle crucial dans l'efficacité globale, l'addition initiale du sulfate de zinc ayant un impact significatif sur les performances de l'EC.

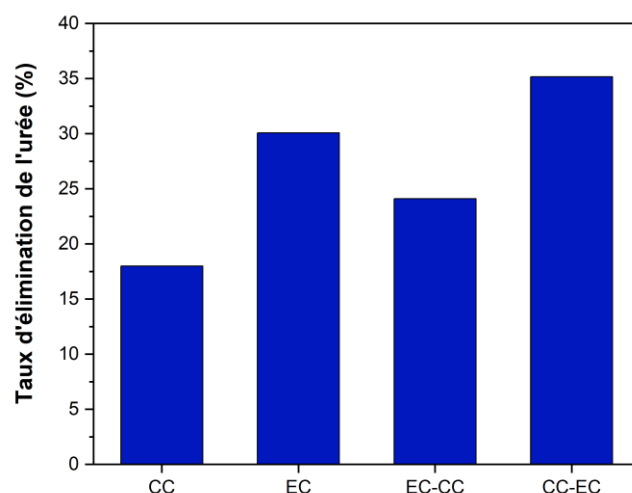


Figure V.13 : Effet des combinaisons EC-CC et CC-EC sur l'élimination de l'urée

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; densité de courant = 22 mA/cm^2 ;

$[NaCl] = 1,5 \text{ g/L}$; $[ZnSO_4] = 2 \text{ g/L}$; $pH = 6,66$

- **Effet de la combinaison EC/CC sur les variables et les caractéristiques du processus**

Les résultats des expériences portant sur la combinaison EC avec la CC (**tableau V.11**) montrent que l'ordre des procédés influence significativement l'efficacité du traitement ainsi que les autres variables mesurées. Le procédé EC-CC présente une efficacité de courant de 0,15 et une perte de poids de l'anode de 80,84 mg, tandis que le procédé CC-EC montre une meilleure efficacité de courant de 0,20 avec une perte de poids de l'anode plus élevée de 108,55 mg. Les concentrations en Zn théorique sont similaires pour les deux approches (546,78 mg/L), ce qui suggère que la quantité de zinc libérée reste constante indépendamment de l'ordre des étapes. Les variations de pH et de consommation d'énergie montrent également des différences notables entre les deux séries. La masse de boue générée dans le procédé CC-EC (316 mg/L) est plus importante que celle produite dans EC-CC (179 mg/L). Cette différence s'explique par l'ordre des étapes de coagulation et d'électrocoagulation ; dans CC-EC, la coagulation chimique précède l'EC, ce qui favorise la formation de floccs plus volumineux et une précipitation accrue des particules. En revanche, dans EC-CC, l'EC intervient en premier, ce qui peut limiter la formation initiale de floccs et réduire la quantité de boue produite.

Tableau V.11 : Effets de la combinaison EC-CC et CC-EC sur les variables d'EC

	Zn Théorique (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	æ ₀ (mS/cm)	æ _f (mS/cm)
EC	91,60	36,93	0,4	197,87	7,6	1,14	7,66	8,19	2,1	2,0
CC	454,88	/	/	103,78	/	0,765	6,66	5,89	/	2,8
EC-CC	546,48	80,84	0,15	179,86	6,7	1,08	6,66	6,50	2,1	2,8
CC-EC	546,48	108,55	0,20	316,48	7,2	1,005	5,89	6,26	2,8	2,6

Bien que la masse de boue soit élevée, le procédé CC-EC a permis d'obtenir un rendement optimal, une efficacité meilleure du courant et une consommation énergétique réduite.

V.4 Élimination de l'urée d'un effluent réel par EC

Afin d'évaluer l'effet des conditions opératoires préalablement optimisées pour l'élimination de l'urée d'un effluent synthétique (densité de courant : 22 mA/cm², distance inter-électrode : 1 cm, temps de traitement : 9 minutes), sur un effluent hospitalier provenant d'un service d'hémodialyse, une étude cinétique a été réalisée sur une durée allant jusqu'à 30 minutes.

- **Rendement d'élimination de l'urée**

Les résultats obtenus (**Figure V.14**) indiquent un taux d'élimination de l'urée d'environ 27 % après 9 minutes de traitement. La légère diminution de l'efficacité par rapport aux effluents synthétiques (41%) peut être attribuée à la présence de divers composés organiques et inorganiques dans l'effluent réel, susceptibles d'interférer avec le processus d'EC. En conséquence, une partie du coagulant formé a été utilisée pour traiter d'autres polluants, tels que la couleur, au lieu de cibler uniquement l'urée (**Safwat & Matta, 2020**).

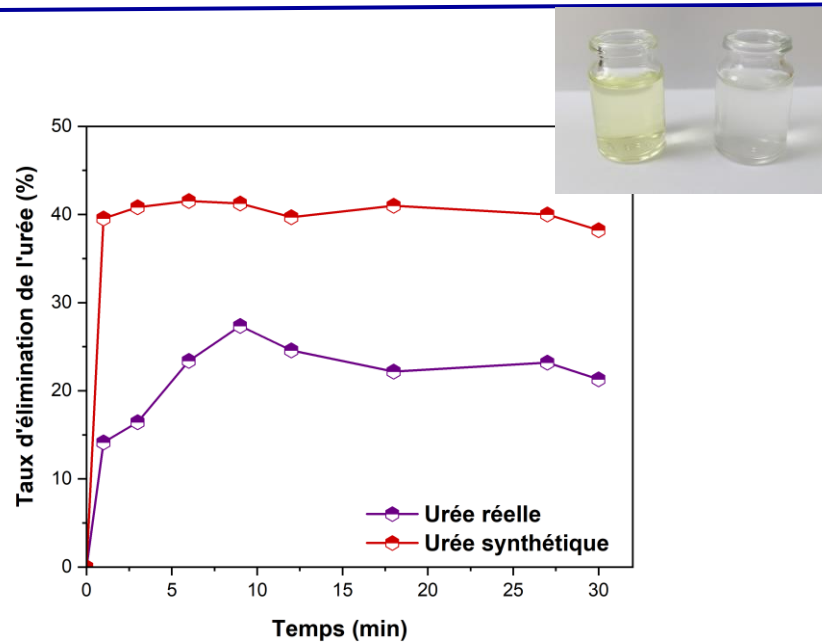


Figure V.14 : Élimination de l'urée d'un effluent réel « dialysat »
Conditions opératoires : Densité de courant = 22 mA/cm² ; pH= 10 ;
Temps de traitement : 30 min

- **Suivie des paramètres opératoires**

Les résultats présentés dans le **tableau V.11** analysent les effets de différents paramètres de l'EC sur l'élimination de l'urée réelle (« Dialysat ») et comparent ces résultats avec l'urée synthétique à pH = 10. La perte de poids de l'anode est légèrement supérieure pour l'urée synthétique (341,1 mg contre 327,01 mg pour l'urée réelle), ce qui se traduit par une efficacité de courant légèrement améliorée (1,118 contre 1,07). Cependant, la masse de boue formée est nettement inférieure à celle de l'urée synthétique (435,47 mg/L contre 676,15 mg/L), ce qui peut influencer la gestion des résidus de traitement.

L'urée synthétique nécessite un voltage beaucoup plus élevé (8,2 V contre 3,5 V), entraînant une consommation énergétique considérablement plus importante (4,1 kWh/m³ contre 1,75 kWh/m³). Cette différence est principalement due à la conductivité bien plus élevée de l'urée réelle (9,21 mS/cm pour l'urée réelle contre 2,2 mS/cm pour l'urée synthétique). La composition complexe du dialysat confère à l'urée réelle une conductivité supérieure, ce qui influence directement la mobilité des ions et donc la performance globale du procédé d'EC. Une conductivité plus élevée facilite le transport des charges électriques, entraînant une

consommation énergétique plus faible. En revanche, l'urée synthétique, avec sa conductivité plus faible, requiert un voltage plus élevé pour maintenir une efficacité comparable.

Par ailleurs, la plus grande quantité de boue générée lors du traitement de l'urée réelle peut être attribuée aux composants organiques et inorganiques présents dans le dialysat, qui favorisent la formation de floes plus volumineux. Ce paramètre impacte les étapes de séparation et de gestion des résidus après EC.

Tableau V.12 : Effets de l'élimination de l'urée d'un effluent réel sur les variables et les caractéristiques de l'électrocoagulation

	Zn Théorique (mg/L)	Perte de poids d'anode (mg)	Efficacité du courant de Zn	Masse de boue (mg/L)	Voltage (V)	E (kwh/m ³)	pH _i	pH _f	α_0 (mS/cm)	α_f (mS/cm)
Urée réelle	305,02	327,01	1,07	676,15	3,5	1,75	10,1	10,81	9,21	9,6
Urée synthétique	305,02	341,1	1,118	435,47	8,2	4,1	10,13	9,49	2,2	2,0

V.5 Modélisation des résultats de l'EC par le modèle de régression Gradient Boosting

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle de régression par Gradient Boosting (GBR) pour prédire l'intensité du courant de la cellule d'EC. Ce choix repose sur la capacité du modèle à capturer les interactions complexes entre les paramètres du procédé, tels que le pH, la densité de courant, la concentration en électrolyte et le temps de traitement. Contrairement aux modèles linéaires classiques, le GBR optimise progressivement les prédictions en corrigeant les erreurs, garantissant ainsi une meilleure précision et une meilleure compréhension du comportement électrochimique du système.

V.5.1 Pourquoi modéliser le courant de la cellule EC ?

Le courant appliqué dans une cellule d'EC influence directement la formation des coagulants, la précipitation des contaminants et la consommation énergétique du procédé. Une prédiction précise du courant permet d'optimiser les paramètres expérimentaux, réduisant ainsi les coûts énergétiques en améliorant l'efficacité du traitement.

V.5.2 Méthodologie de modélisation

Le modèle de Régression par Gradient Boosting suit les étapes suivantes :

1. **Initialisation** : Initialiser le modèle avec une prédiction constante, généralement la moyenne des valeurs cibles.

$$y^0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y^0 \quad (\text{V.4})$$

2. **Entraînement des modèles successifs** : Pour chaque itération m (où m varie de 1 à m , le nombre total d'arbres) :

- Calculer les résidus entre les valeurs observées y et les prédictions actuelles y^{m-1}

$$r_i^m = y_i - y_i^{m-1} \quad (\text{V.5})$$

- Ajustement d'un nouvel arbre h_m aux résidus r_i^m .
- Mise à jour des prédictions en ajoutant les nouvelles prédictions pondérées par un taux d'apprentissage η :

$$y^m = y^{m-1} + \eta \cdot h_m(x_i) \quad (\text{V.6})$$

V.5.3 Optimisation et validation du modèle

Pour garantir des prédictions fiables et améliorer la performance du modèle, une optimisation des hyperparamètres a été réalisée à l'aide de la validation croisée avec GridSearchCV et KFold. Cette approche a permis d'identifier les paramètres optimaux, notamment un taux d'apprentissage de 0,5, une profondeur maximale de 5, une validation croisée à 5 plis, et 200 estimateurs. Grâce à ces réglages, le modèle a atteint des performances remarquables avec un RMSE de 0,0166, un MSE de 0,000276, et un R^2 de 0,9825 (**Tableau V.13**), indiquant une excellente capacité de généralisation aux nouvelles données. Ces résultats confirment que le modèle est bien ajusté et capable de prédire avec précision le courant de la cellule d'EC, facilitant ainsi l'optimisation des paramètres expérimentaux pour améliorer l'efficacité du procédé. Les caractéristiques et performances globales du modèle généré par la méthode GBR sont résumées dans le **tableau V.13**.

Tableau V.13 : Caractéristiques du modèle GBR développé.

Méthodes	
Caractéristique	Valeur
Algorithme de formation	Régression par Gradient Boosting (GBR)
Division des données	Séparation Entraînement/Test
Pourcentage Partage des données	85% Entraînement, 15% Test
Nombre d'estimateurs (époques)	200
Contrôles de validation	Validation Croisée à 5 Plis
Modèle mathématique	Ensemble d'Arbres de Décision
Résultats	
Paramètres du meilleur modèle	
- Taux d'apprentissage	0.5
- Profondeur maximale	5
- Nombre d'estimateurs	200
Mesures d'évaluation	
- RMSE (Erreur Quadratique Moyenne)	0,01666
- MSE (Erreur quadratique moyenne)	0,0002897
- R ² (Coefficient de détermination)	0,9825

La **figure V.14**, qui représente le graphique de régression du modèle, illustre la relation entre les valeurs prédites et les valeurs réelles du courant de la cellule EC. Chaque observation est représentée par un point, et la ligne pointillée rouge sert de référence idéale où les prédictions seraient parfaitement alignées avec les valeurs réelles. Une dispersion étroitement groupée autour de cette ligne indique une précision élevée du modèle, tandis qu'une distribution plus éparse révèle des écarts entre les prédictions et les valeurs observées, suggérant des erreurs de prédiction.

L'analyse de la **figure V.15-b** montre une forte concordance entre les valeurs prédites et le courant cible de la cellule EC, confirmant la bonne performance du modèle. La proximité des points avec la ligne de référence indique que le modèle capture efficacement les tendances du procédé électrochimique, ce qui renforce sa fiabilité pour l'optimisation des paramètres expérimentaux. Toutefois, une légère dispersion subsiste, ce qui pourrait être attribué à des variations expérimentales ou à des facteurs non pris en compte dans la modélisation. Ces résultats démontrent que le modèle est capable de généraliser correctement, tout en mettant en évidence les zones où des améliorations pourraient être envisagées pour affiner encore davantage les prédictions.

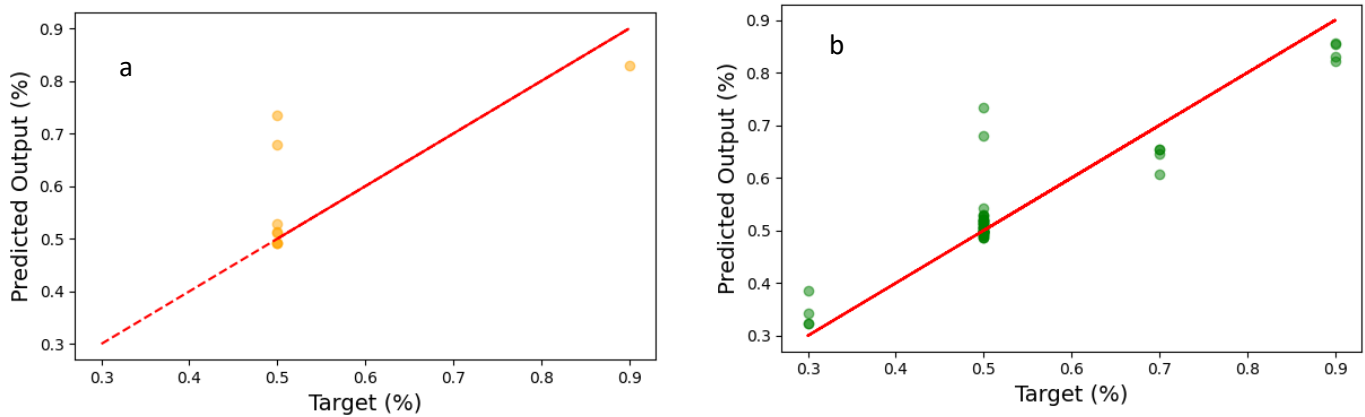


Figure V.15 : Graphique de régression :

a/ Données de test ; b/ Données complètes (Entraînement + Test)

La **figure V.16** illustre le graphique de la distance de Cook, qui permet d'évaluer l'influence de chaque observation sur le modèle de régression. La valeur seuil, définie par $4/n$, est égale à 0,02 dans ce cas, et sert de référence pour identifier les points ayant un impact significatif sur les prédictions du modèle. La majorité des observations présentent des valeurs de distance de Cook inférieures à 0,02, ce qui indique que la plupart des points de données n'exercent pas une influence excessive sur le modèle. De plus, plusieurs valeurs sont regroupées près de zéro, suggérant une bonne stabilité du modèle et une absence de points aberrants majeurs.

Cependant, certains pics distincts de distance de Cook ont été observés, notamment autour de l'observation 25, où la valeur atteint environ 0,11. Cette valeur nettement supérieure au seuil suggère que cette observation a une influence significative sur les prédictions du modèle. Un tel impact peut être dû à une valeur extrême ou atypique, qui pourrait nécessiter une analyse approfondie pour déterminer si elle reflète une variation expérimentale réelle ou un bruit statistique. L'interprétation de ce graphique est essentielle pour évaluer la robustesse du modèle et identifier les points de données qui pourraient altérer la précision des prédictions. Une forte influence de certaines observations peut indiquer la nécessité d'un ajustement des paramètres du modèle ou d'une vérification des données expérimentales afin d'améliorer la fiabilité des résultats.

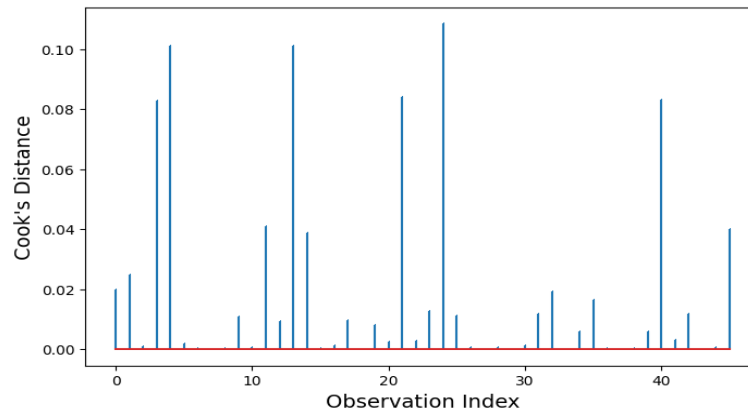


Figure V.16 : Graphique de la Distance de Cook.

La **figure V.17** montre le nuage de points "Résidus vs Leverage", où la majorité des observations sont regroupées dans la zone inférieure gauche, indiquant une faible influence et des résidus faibles, ce qui confirme le bon ajustement du modèle. Cependant, certains points, comme 38, 17, 14, 15 et 12, apparaissent comme des valeurs aberrantes, avec des valeurs de leverage ou de résidus élevés. L'observation 38 a la plus forte leverage, influençant significativement les prédictions, tandis que 12 présente les résidus les plus élevés, suggérant une erreur de prédiction plus marquée. Ces points atypiques pourraient nécessiter une analyse approfondie pour vérifier leur impact sur la robustesse du modèle et ajuster les paramètres si nécessaire.

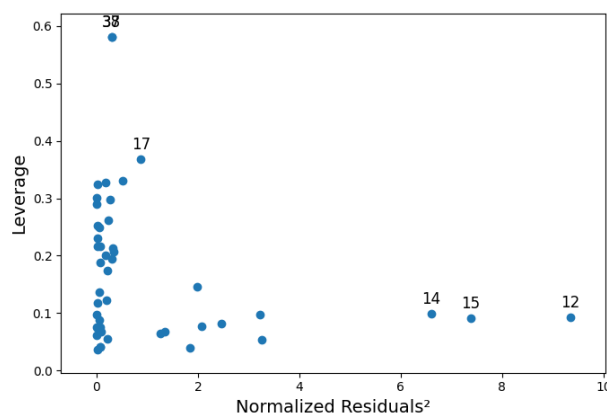


Figure V.17 : Graphique des Résidus vs Leverage dans le modèle sélectionné.

La **figure V.18**, illustre l'évolution de la perte d'entraînement du modèle de régression par Gradient Boosting (GBR) au fil des itérations de boosting. Au début de l'entraînement, la perte est relativement élevée (environ 0,004), mais elle diminue rapidement au cours des premières

itérations. Cette forte baisse indique que le modèle apprend efficacement dès les premières étapes, ajustant ses prédictions pour réduire l'erreur. À partir de la 10^e itération, la perte devient très proche de zéro (inférieure à 10^{-5}), et les améliorations supplémentaires sont minimales. Cela suggère que le modèle atteint un niveau optimal de convergence, où il a appris suffisamment des données d'entraînement et ne bénéficie plus de corrections significatives. Cette courbe confirme que le modèle s'entraîne efficacement, évitant un sous-ajustement tout en minimisant le risque de surajustement, ce qui garantit une bonne généralisation aux nouvelles données.

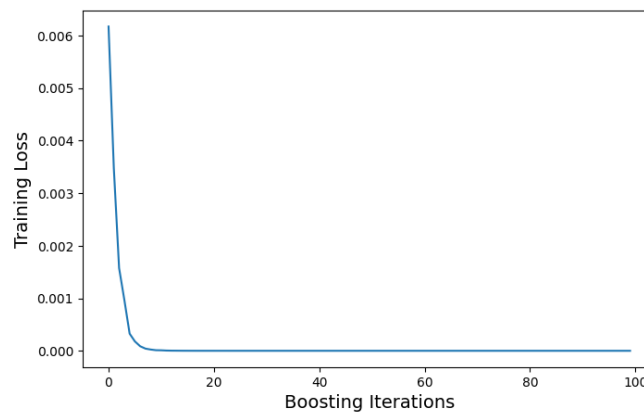


Figure V.18 : Courbe de Perte.

Les résultats obtenus confirment que le modèle Gradient Boosting (GBR) a été rigoureusement optimisé pour éviter le surapprentissage et améliorer sa capacité de généralisation aux nouvelles données. Grâce à l'utilisation de techniques de validation croisée et d'optimisation des hyperparamètres, le modèle a atteint une précision élevée, comme en témoignent les faibles résidus, compris entre -0,161053 et 0,066762, la majorité étant très proche de zéro. Cette faible dispersion des erreurs indique que les prédictions sont fiables et bien ajustées à la variable cible, à savoir l'intensité du courant (A) dans la cellule d'EC. L'analyse des performances du modèle montre qu'il est particulièrement efficace pour optimiser le procédé d'EC, notamment dans l'élimination de l'urée. En identifiant les paramètres influents, tels que la concentration initiale d'urée, le temps de traitement et le courant appliqué, le modèle permet d'ajuster les conditions expérimentales afin de maximiser l'efficacité du processus de dégradation de l'urée. Globalement, ces analyses démontrent que le modèle GBR est robuste, présente des métriques de performance solides, et constitue un outil efficace pour prédire et améliorer l'élimination de l'urée par EC.

V.6 Les paramètres de la corrosion électrochimique

Dans le procédé d'électrocoagulation (EC), la passivation des électrodes représente une contrainte opérationnelle majeure (Yu et al., 2023). Elle correspond à la formation d'un film protecteur, généralement constitué d'oxydes métalliques, à la surface de l'électrode ce qui ralentit la cinétique d'oxydation du métal, même lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables (Ingelsson et al., 2020), entraînant une augmentation de la résistance à l'interface électrode-électrolyte et une diminution de l'efficacité de la dissolution électrochimique ce qui inhibe l'élimination des polluants par ce procédé..

Dans cette section, nous avons opté d'examiner l'impact des paramètres opératoires, notamment la concentration initiale en urée, la concentration en électrolyte (NaCl) et le pH de la solution sur le comportement électrochimique de l'électrode de zinc, conformément aux conditions présentées dans la section V.2. Pour ce faire, trois techniques ont été mobilisées : les courbes de polarisation PDP (Tafel), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la voltampérométrie cyclique (CV). Dans ce cadre, les courbes obtenues après 90 min d'immersion du zinc dans différentes conditions expérimentales ont été examinées selon trois axes :

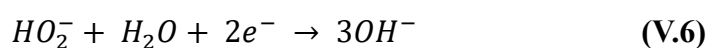
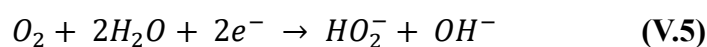
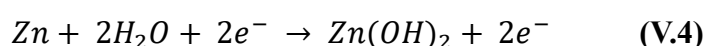
- (a) l'effet de la concentration en électrolyte : avec une solution d'urée de 1,2 g/L à pH naturel (7,50) tout en variant la concentration de NaCl de 0,5 à 1,5 g/L.
- (b) l'effet du pH : avec une solution d'urée de 1,2 g/L contenant 1,5 g/L de NaCl tout en ajustant le pH de la solution dans une fourchette de 4,09 à 10,13 ;
- (c) l'effet de la concentration initiale en urée : avec une solution d'urée contenant de départ différentes concentrations en urée (0,4 à 1,6 g/L), tout en maintenant constant le pH naturel de la solution à 7,5.

V.6.1 Polarisation potentiodynamique PDP

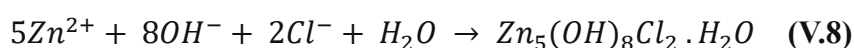
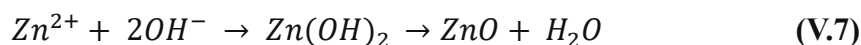
Les courbes de polarisation Tafel (PDP) sont utilisées pour caractériser le comportement électrochimique des électrodes en milieu électrolytique, **notamment** pour évaluer la cinétique de corrosion et la stabilité du film passif. Cette méthode permet d'analyser l'influence des paramètres opératoires sur la dissolution du zinc et sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation. L'ensemble des résultats est présenté dans la **figure V.19** et le **tableau V.14**.

Ces courbes révèlent des zones de passivation relativement stables, marquées par une faible densité de courant, suivies d'une phase de transpassivation prononcée (W. Li et al., 2024). Cette dernière se traduit par une augmentation brutale de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), indiquant la rupture du film passif et une dissolution accélérée de l'électrode de zinc. La polarisation anodique met en évidence un comportement typique de dissolution active en milieu électrolytique, confirmé par un déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus positives (Tableau V.14), reflétant des variations de l'activité des ions Zn^{2+} selon les conditions expérimentales.

En raison de la faible électronégativité du zinc, son potentiel de corrosion en solution de NaCl tend à être plus négatif. À des potentiels inférieurs à E_{corr} , la réduction de l'eau génère des ions hydroxyde (Eq V.1), favorisant la formation d'un film de ZnO (Meng et al., 2019), généralement poreux et peu protecteur, pouvant être réduit à nouveau en zinc métallique (Milošev et al., 2024). Parallèlement, la réduction de l'oxygène suit initialement une voie à quatre électrons (Eq V.3), puis évolue vers un mécanisme à deux électrons à proximité du potentiel de corrosion (Eq V.5 et V.6), conduisant à la formation d'espèces peroxydes (HO_2^-).



À $E_{\text{corr}} \approx -1,1$ V, l'oxydation du ZnO résulte d'une précipitation induite par l'alcalinisation cathodique (Eq V.5). À des potentiels plus positifs, la dissolution anodique du zinc devient dominante (Eq V.2), entraînant la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dont une partie peut se déshydrater en ZnO (Eq V.7). En présence d'ions chlorure, des complexes tels que $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peuvent également se former (Eq V.8), modifiant la spéciation du zinc, réduisant la disponibilité des ions Zn^{2+} libres et altérant les propriétés physico-chimiques des précipités. Ces transformations influencent l'efficacité globale du procédé d'électrocoagulation et les mécanismes d'adsorption, en favorisant potentiellement la chimisorption dans certaines conditions.



Ces mécanismes redox sont étroitement liés aux variations de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et aux pentes de Tafel, interprétables comme le reflet d'interactions spécifiques entre l'urée et la surface de l'électrode, notamment par adsorption compétitive ou modification de la cinétique de transfert de charge. L'ensemble de ces phénomènes est couplé à la structure et à la composition du film passif, qui influence directement les performances électrochimiques et l'efficacité du procédé d'électrocoagulation.

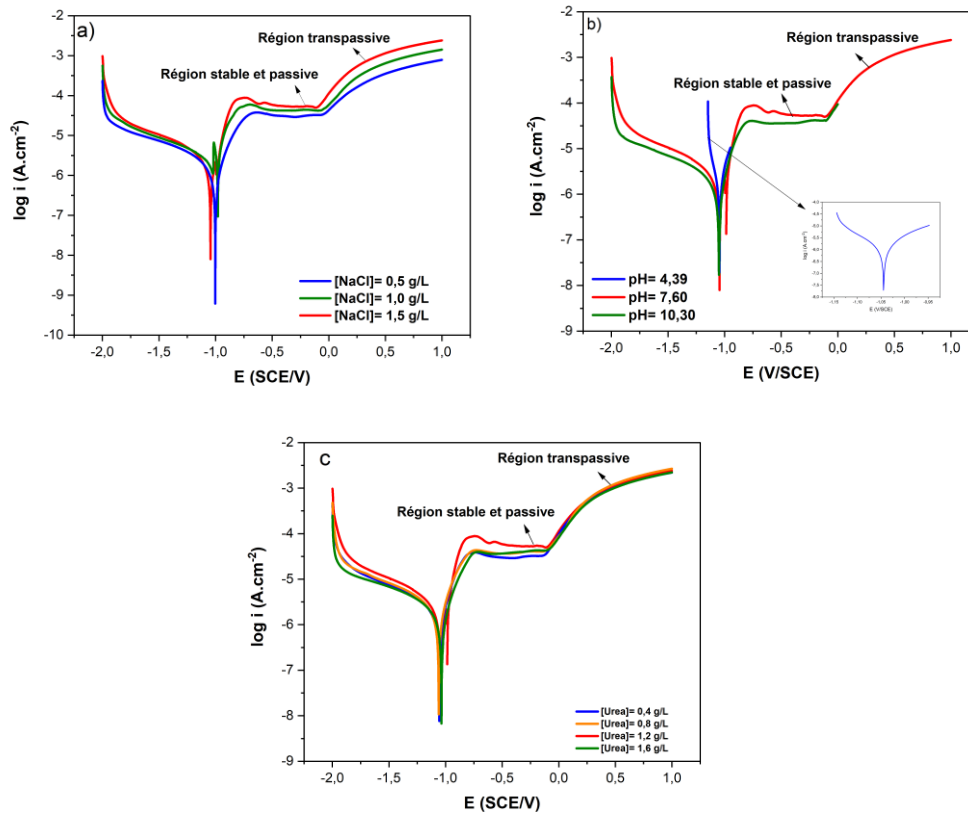


Figure V.19: Courbes de Tafel de l'électrocoagulation du Zn dans différentes conditions : (a) effet de la concentration de NaCl, (b) effet du pH et (c) effet de la concentration de l'urée.

Table V.14: Paramètres de Tafel de l'électrocoagulation du Zn dans différentes conditions.

Paramètres électrochimiques		E_{corr} (V/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a (mv/dec)	$-\beta_c$ (mv/dec)
Des conditions différentes					
Effet du pH	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 4,39	-1,045	0,725	5,73	7,26
	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,007	1,994	77,16	89,79
	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 10,3	-1,050	2,691	19,16	107,00
Effet de la concentration en électrolytes	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 0,5 g/L; pH= 7,60	-1,067	3,263	80,64	86,39
	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,0 g/L; pH= 7,60	-1,005	2,378	60,62	85,88
	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,007	1,994	77,16	89,79
Effet de la concentration d'urée	[Urée]= 0,4 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,073	1,025	62,04	58,33
	[Urée]= 0,8 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,084	1,728	68,11	72,32
	[Urée]= 1,2 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,007	1,994	77,16	89,79
	[Urée]= 1,6 g/L; [NaCl]= 1,5 g/L; pH= 7,60	-1,044	1,114	59,10	71,89

En conclusion, l'analyse des courbes de polarisation Tafel permet de décrypter avec précision les mécanismes électrochimiques gouvernant la dissolution du zinc en milieu électrolytique. Les phénomènes de passivation, transpassivation et formation de complexes influencent non seulement la cinétique de corrosion, mais également la nature des précipités générés, conditionnant ainsi l'efficacité globale du procédé d'électrocoagulation. La compréhension de ces interactions redox, modulées par les paramètres opératoires et la présence d'urée, constitue un levier essentiel pour l'optimisation du traitement des effluents azotés.

V.6.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique (EIS), en particulier les tracés de Nyquist, constituent une méthode analytique essentielle pour explorer les mécanismes de transfert de charge, la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte, ainsi que l'évaluation des phénomènes de passivation en milieu électrolytique. Les résultats correspondants sont présentés dans la **figure V.20** et le **tableau V.15**, selon les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment.

Dans tous les cas, la **figure V.20** révèle la présence de trois boucles capacitatives bien distinctes, traduisant l'existence de trois processus de transfert de charge à l'interface électrode/solution. Ce comportement, en accord avec la littérature ([El-Hajjaji et al., 2020](#); [Hsissou et al., 2019](#)),

témoigne de la complexité des phénomènes électrochimiques associés à l'oxydation du zinc et à la formation des produits de coagulation.

D'après les résultats des paramètres électrochimiques présentés dans le **tableau V.15**, l'effet de la concentration en NaCl sur la réponse électrochimique se manifeste clairement à travers l'évolution des paramètres R_2 , CPE_2 et R_3 . Lorsque la concentration en NaCl augmente de 0,5 à 1,5 g/L, la résistance de transfert de charge R_2 diminue légèrement (de 1,63 à 0,505 $k\Omega \cdot cm^2$), tandis que CPE_2 augmente fortement (de 9,63 à 10200 $\mu F \cdot cm^{-2}$), suggérant une amélioration de la cinétique de transfert de charge. R_3 reste relativement faible ($\sim 2,13 k\Omega \cdot cm^2$) dans toutes les conditions, indiquant un processus secondaire de charge partiellement indépendant. En revanche, R_1 diminue significativement à 1,5 g/L de NaCl (0,26 $k\Omega \cdot cm^2$), ce qui suggère une interface plus réactive, liée à une réduction des barrières passives. Ces résultats montrent que l'augmentation de la conductivité ionique par le NaCl favorise la mobilité des espèces réactives et optimise les conditions d'électrocoagulation (**Montero et al., 2007**).

L'influence du pH sur la réponse électrochimique se manifeste clairement à travers les variations de R_2 et CPE_2 . À pH 7,60, R_2 atteint sa valeur minimale (0,505 $k\Omega \cdot cm^2$), tandis qu'elle augmente en milieu acide (0,339 $k\Omega \cdot cm^2$) et surtout en milieu basique (18,2 $k\Omega \cdot cm^2$). CPE_2 présente un maximum à pH neutre (10200 $\mu F \cdot cm^{-2}$), alors qu'elle reste nettement inférieure dans les autres conditions. Ces résultats indiquent que le pH neutre constitue un environnement particulièrement favorable au transfert de charge. Par ailleurs, l'élévation de R_1 en milieu basique (3,12 $k\Omega \cdot cm^2$) suggère la formation d'une couche passive dense. Ainsi, un pH neutre semble favoriser la génération de produits de corrosion moins inhibiteurs, contribuant à l'efficacité du processus de coagulation (**Franke-Lang & Kowal, 2021; Gabrielli et al., 2003**).

L'effet de la concentration en urée est également significatif. À 1,2 g/L, les performances électrochimiques sont optimales, avec un R_2 minimal (0,505 $k\Omega \cdot cm^2$) et un CPE_2 maximal (10200 $\mu F \cdot cm^{-2}$). En revanche, à 1,6 g/L, R_2 augmente fortement jusqu'à 202 $k\Omega \cdot cm^2$ et CPE_2 chute à 2,11 $\mu F \cdot cm^{-2}$, traduisant une interface moins favorable au transfert de charge, possiblement en raison d'une saturation de la couche active ou d'effets inhibiteurs. L'élévation de R_1 à 3,19 $k\Omega \cdot cm^2$ et la diminution de CPE_1 à 17,9 $\mu F \cdot cm^{-2}$ renforcent l'hypothèse d'un encrassement de surface ou de la formation de dépôts passifs. Ces résultats soulignent que des concentrations excessives en urée peuvent altérer les performances électrochimiques en modifiant la structure et la composition de la couche active (**Cherifi et al., 2023**).

Le modèle de circuit équivalent utilisé (**figure V.20-e**) comprend R_e en série avec trois branches successives, chacune constituée d'un élément de phase constante (Q_1, Q_2, Q_3) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_1, R_2, R_3). Ce modèle rend compte avec précision de la complexité des mécanismes d'oxydation et de passivation du zinc au cours de l'électrocoagulation (**Fayard et al., 2023; Franke-Lang & Kowal, 2021**). Les paramètres d'ajustement sont détaillés dans le **tableau V.15**.

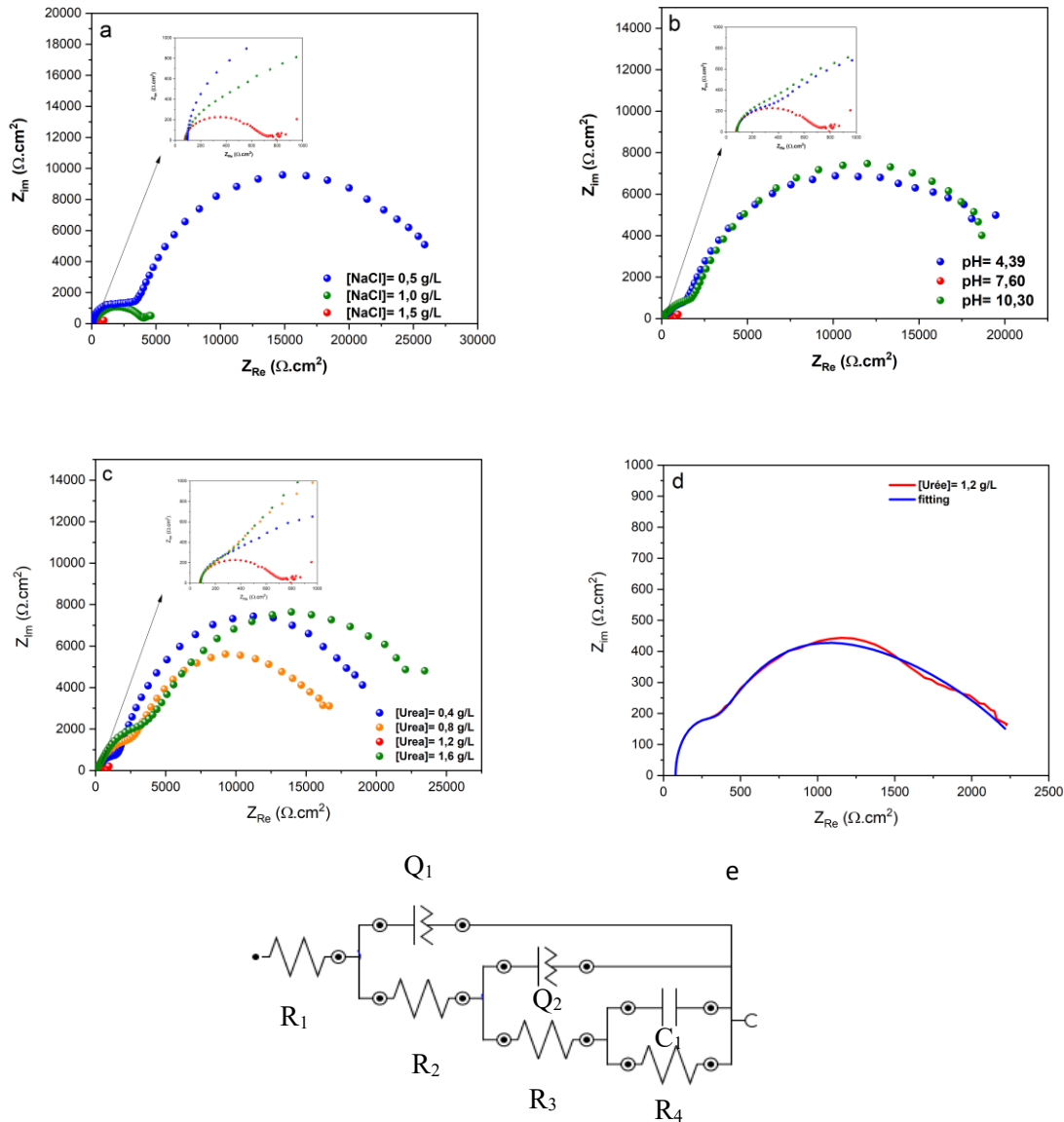


Figure V.20: Tracés de Nyquist du Zn après 90 min d'immersion en (a) effet de la concentration d'électrolyte, (b) effet du pH, et (c) effet de la concentration de l'urée, (d) fitting et (e) Circuit électrique équivalent (CEE).

Table V.15: Paramètres de Nyquist du Zn dans différentes conditions

Paramètres électrochimiques		R_e ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_2 ($k\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_3 ($k\Omega.cm^2$)	CPE_3 ($\mu F.cm^{-2}$)
Des conditions différentes								
pH	4.39	75.8	1.16	12.6	0.339	93.5	21.8	0.90
	7.60	77.5	0.26	44.7	0.505	10200	0.358	2.13
	10.3	75.9	3.12	550	18.2	122	1.29	13.0
[NaCl]	0,5 g/L	95.9	1.53	1.35	1.63	9.63	25.1	79.0
	1 g/L	84.5	1.57	1580	0.38	2.20	3.02	15.0
	1,5 g/L	77.5	0.26	44.7	0.51	10200	0.358	2.13
[Urée]	0,4 g/L	76.3	1.18	10.4	17.50	133	3.35	581
	0,8 g/L	71.4	13.70	144	2.17	556	2.57	0.71
	1,2 g/L	77.5	0.26	44.7	0.505	10200	0.358	2.13
	1,6 g/L	80.3	3.19	17.9	202	2.11	21.8	100

En conclusion, parmi les variables étudiées, la concentration en urée exerce l'effet le plus marqué sur la résistance de transfert de charge, suivie du pH. En revanche, la concentration en NaCl agit principalement sur la conductivité du milieu sans altérer significativement la structure de l'interface. Les conditions optimales identifiées (1,2 g/L d'urée, 1,5 g/L de NaCl, pH 7,60) maximisent l'efficacité du procédé d'électrocoagulation, offrant une voie prometteuse pour le traitement des eaux usées chargées en urée.

V.6.3 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) constitue une technique électrochimique de référence pour l'étude des systèmes redox complexes impliquant des électrodes métalliques immergées dans des milieux à composition variable (Yamada et al., 2022). L'application d'un potentiel variant linéairement de manière cyclique permet de suivre en continu l'évolution de la densité de courant, fournissant des informations précieuses sur la cinétique de transfert électronique, la réversibilité des réactions, ainsi que les phénomènes de dissolution, de précipitation et de passivation à l'interface électrode/électrolyte (Bougouma et al., 2014; Periasamy et al., 2023). Les résultats correspondants sont présentés dans la figure V.21.

Dans le cas du système étudié (figure V.21-a), l'augmentation progressive de la concentration en électrolyte support (NaCl) de 0,5 à 1,5 g/L, sous des conditions constantes d'urée (1,2 g/L) et à pH libre de 7,60, entraîne une hausse notable du courant anodique. Cette évolution traduit une amélioration de la conductivité ionique, facilitant le transfert de charge et intensifiant la

dissolution du zinc, avec production de Zn^{2+} et précipitation de $Zn(OH)_2$, ce dernier jouant un rôle clé en tant qu'agent coagulant (Dong et al., 2025). Toutefois, une dissolution excessive du métal peut engendrer des effets secondaires indésirables, tels qu'une consommation énergétique accrue et une dégradation prématurée des électrodes, compromettant la durabilité du procédé (Mao et al., 2023).

La **figure V.21-b** met en évidence l'influence du pH sur les mécanismes électrochimiques. En milieu acide ($pH \approx 4,4$), la solubilité du zinc est accrue, tandis que la précipitation des hydroxydes métalliques est limitée, réduisant l'efficacité de la coagulation. À l'inverse, un pH neutre à basique ($\approx 7,6-10,3$) favorise la formation de $Zn(OH)_2$, malgré une légère diminution du courant anodique. Un pH modérément basique semble ainsi optimal, assurant un compromis entre la solubilisation du métal et la génération d'espèces coagulantes actives (Syaichurrozi et al., 2021; Weiss et al., 2021).

Enfin, l'impact de la concentration en urée (**figure V.21-c**), révèle une réponse électrochimique non linéaire. À faible teneur (0,4 g/L), un effet inhibiteur sur la dissolution du zinc est observé, probablement lié à des interactions compétitives à l'interface électrode/électrolyte. À des concentrations plus élevées, l'urée modifie la cinétique réactionnelle et la nature des précipités formés, possiblement par la formation de complexes solubles ou amorphes susceptibles d'altérer l'efficacité de la coagulation (Bougouma et al., 2014; Safwat et al., 2020; Shaban et al., 2023).

Ces résultats corroborent les études récentes soulignant l'importance d'un ajustement rigoureux des paramètres physico-chimiques, notamment la concentration en électrolyte, le pH et la présence d'additifs organiques pour optimiser le procédé d'électrocoagulation dans le cadre de l'élimination des contaminants azotés (Mollah et al., 2001).

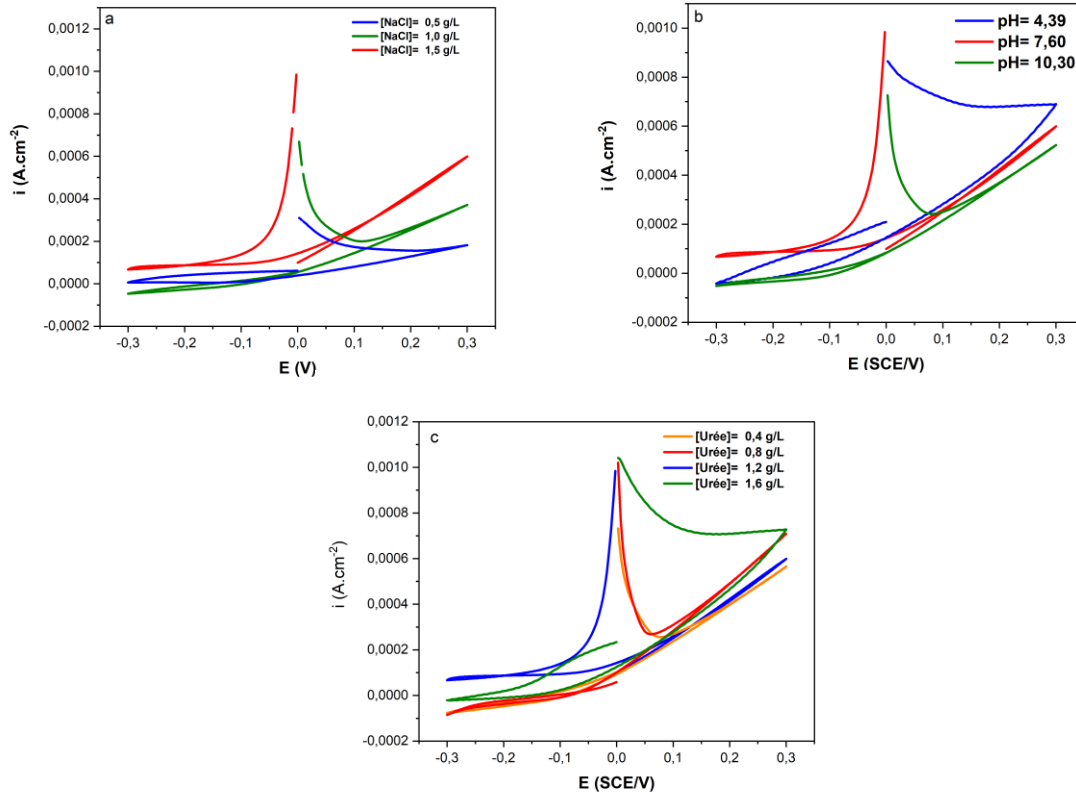


Figure V.21: CV du Zn après 90 min d'immersion en (a) effet de la concentration d'électrolyte, (b) effet du pH, et (c) effet de la concentration de l'urée.

En conclusion, l'étude électrochimique a permis de relier les propriétés fondamentales des électrodes en zinc, telles que leur réactivité, leur surface active et leur stabilité aux performances du procédé d'électrocoagulation. Les analyses ont révélé que la composition de la solution à traiter, notamment la présence d'ions chlorure et d'urée, influence fortement le comportement à la corrosion et la formation de couches passives d'oxyde de zinc. Ces phénomènes affectent négativement la dissolution du métal, et par conséquent la génération des coagulants et la formation des flocs. Ainsi, l'approche électrochimique offre une lecture essentielle pour interpréter les résultats du traitement et orienter l'optimisation des paramètres opératoires vers une efficacité maximale.

V.7 Caractérisation des électrodes et de la boue produite après électrocoagulation

V.7.1 Caractérisation des électrodes

La caractérisation des électrodes utilisées lors du processus d'EC est cruciale pour comprendre les mécanismes mis en jeu et évaluer l'efficacité du traitement. Cette caractérisation a été menée avant traitement d'EC et après les conditions optimales d'EC, aussi bien pour l'urée synthétique que pour l'effluent réel "Dialysat". Les techniques d'analyse employées sont celles de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie (MEB/EDX) et la diffraction des rayons X (DRX) et le spectromètre à fluorescence X (FRX).

V.7.1.1 Spectromètre à Fluorescence X (FRX)

Les résultats de l'analyse FRX, présentés dans le **tableau V.16**, montrent que les électrodes de zinc avant EC possèdent une composition chimique dominée par le zinc avec une pureté remarquable de 99,9882 %. Les concentrations d'autres éléments, tels que l'aluminium (Al), le fer (Fe), le nickel (Ni), et le cuivre (Cu), sont très faibles.

Ces résultats indiquent que les électrodes de zinc utilisées sont quasiment pures, ce qui permet de garantir une stabilité chimique et une efficacité élevée dans le processus d'EC avant toute altération.

Tableau V.16 : Composition chimique des échantillons Zinc par FRX.

	Al	Fe	Ni	M	Cu	Pb	Cd	Sn	Zn
Avant traitement	0,0039	0,0026	0,0029	Néant	0,0024	Néant	Néant	Néant	99,9882

V.7.1.2 Diffraction des rayons X

Les résultats de la **figure V.22** montrent que les analyses DRX des électrodes avant et après le traitement de l'urée par EC révèlent des transformations significatives dans la composition. Avant le traitement, les électrodes présentent des structures cristallines caractéristiques du zinc métallique, identifiées par des pics situés autour de 44° (2θ), typiques du Zn. Après le traitement, des composés tels que des oxydes de zinc (ZnO), avec des pics autour de 31° , 36° et 63° (2θ), et des hydroxydes de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), détectés autour de 56° (2θ), se forment

principalement sur l'anode en raison des réactions d'oxydation (Kuchar et al., 2006). La cathode, pour sa part, subit des modifications plus légères, marquées par des dépôts de sels ou de complexes de zinc. Ces résultats mettent en évidence les réactions électrochimiques survenues durant l'EC et la production de coagulants actifs, indispensables au traitement des effluents.

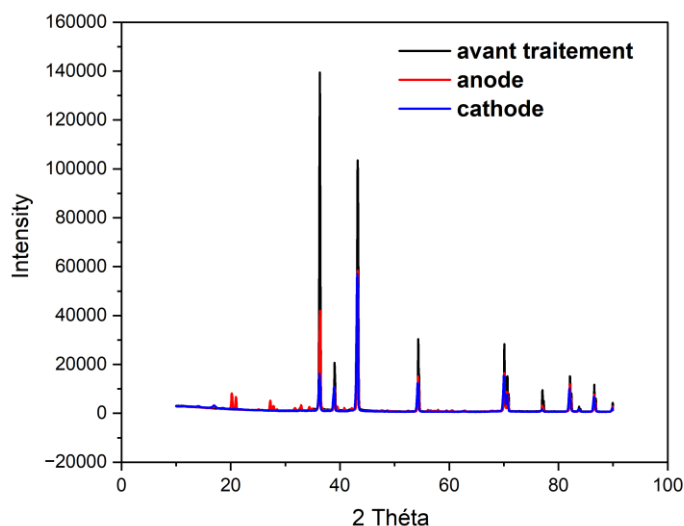


Figure V.22 : Spectres DRX des électrodes de zinc avant et après le traitement par EC

V.7.1.3 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

La morphologie des électrodes de zinc a été étudiée avant et après EC dans des conditions optimales (densité de courant : 22 mA/cm², [urée] = 1,2 g/L, [NaCl] = 1,5 g/L et pH libre de 6,66). La **figure V.23** illustre les images MEB des électrodes avant et après le processus de traitement (cathode et anode). Avant le traitement (**figure V.23-a**), la surface du zinc apparaît relativement uniforme et homogène, à l'exception de petites rayures et de quelques irrégularités et impuretés, probablement dues à une manipulation mécanique lors de la mise en forme de l'électrode ou à l'oxydation naturelle (Safwat, 2020; Safwat & Matta, 2020). Après le traitement, la cathode présente l'apparition de dépôts et de modifications structurales, possiblement attribuées au dépôt de zinc purifié ou à la formation de nouvelles couches (**figure V.23-b**). En revanche, l'anode affiche une surface rugueuse et bosselée, marquée par des fissures, des bosses et des cavités causées par la dissolution du zinc, et l'oxydation de l'électrode liée à la production d'oxygène (**figure V.23-c**), confirmant ainsi sa participation à l'efficacité du processus de traitement (Safwat, 2020; Safwat & Matta, 2020).

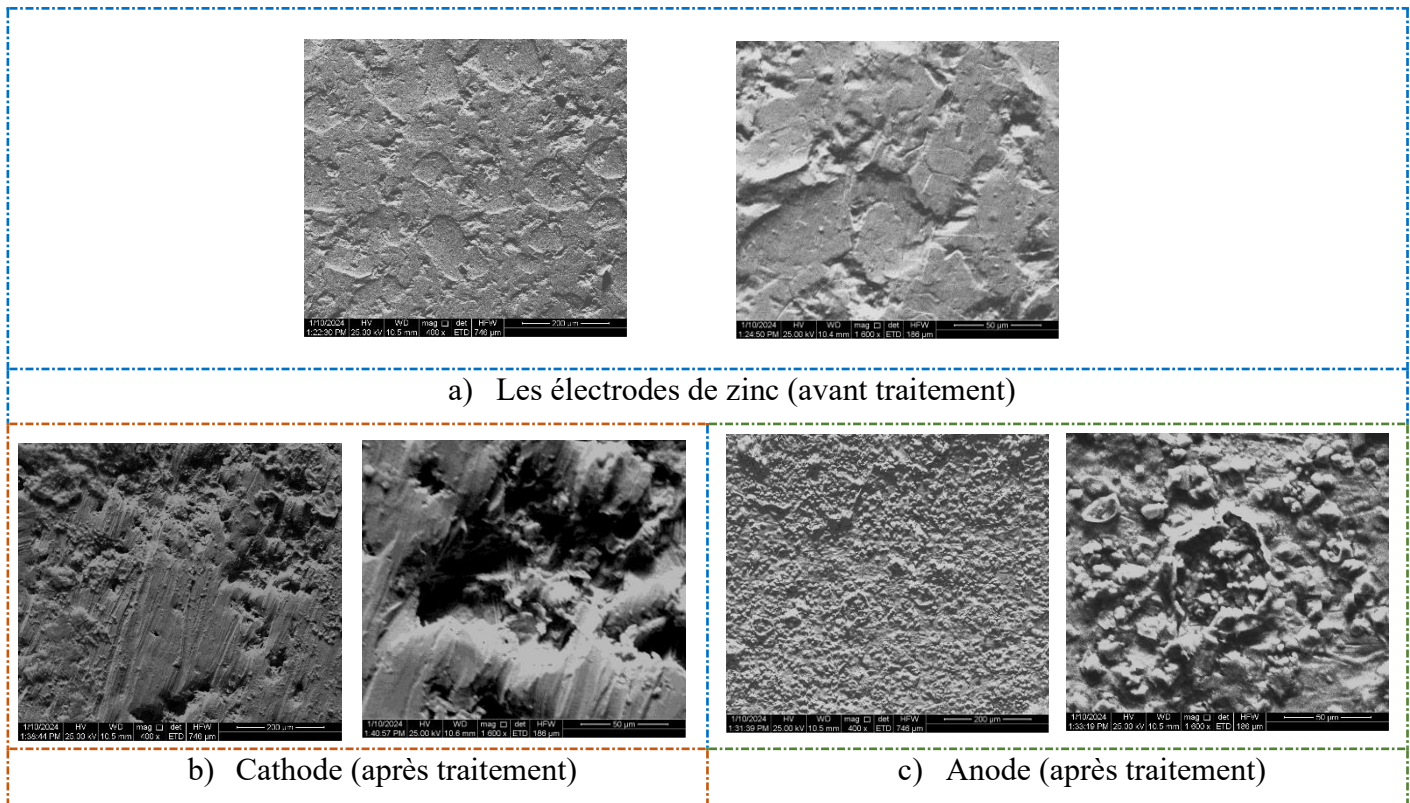


Figure V.23 : MEB des électrodes de zinc avant et après le traitement par électrocoagulation

Par ailleurs, l'anode a subi une corrosion par piqûres, l'analyse EDS des électrodes de zinc, réalisée avant et après traitement, montre des variations significatives de leurs compositions élémentaires (**figure V.24**), mettant en évidence l'effet du procédé d'élimination de l'urée. L'analyse EDS avant traitement a confirmé que les électrodes de zinc étaient à 100 % pures (**figure V.24-a**). Le traitement a fait apparaître de l'oxygène sur la cathode et l'anode avec des proportions de masse respectives de 61,26 % et 82,26 % (**figure V.24-b,c**). Cette augmentation de la teneur en oxygène suggère une réaction d'oxydation ayant modifié la surface des électrodes. Le phénomène est plus marqué sur l'anode, qui affiche une concentration en oxygène plus élevée que la cathode, ce qui peut s'expliquer par une dynamique électrochimique favorisant la formation d'oxydes de zinc en milieu réactionnel. De plus, la présence de l'azote sur la cathode, représentant 12,92 % en masse, pourrait être causée par l'adsorption ou la déposition de composés azotés dérivés de l'urée sur la surface de l'électrode. Ce phénomène peut résulter de la décomposition partielle de l'urée en présence d'un champ électrochimique, favorisant ainsi l'adhésion des résidus azotés à la cathode.

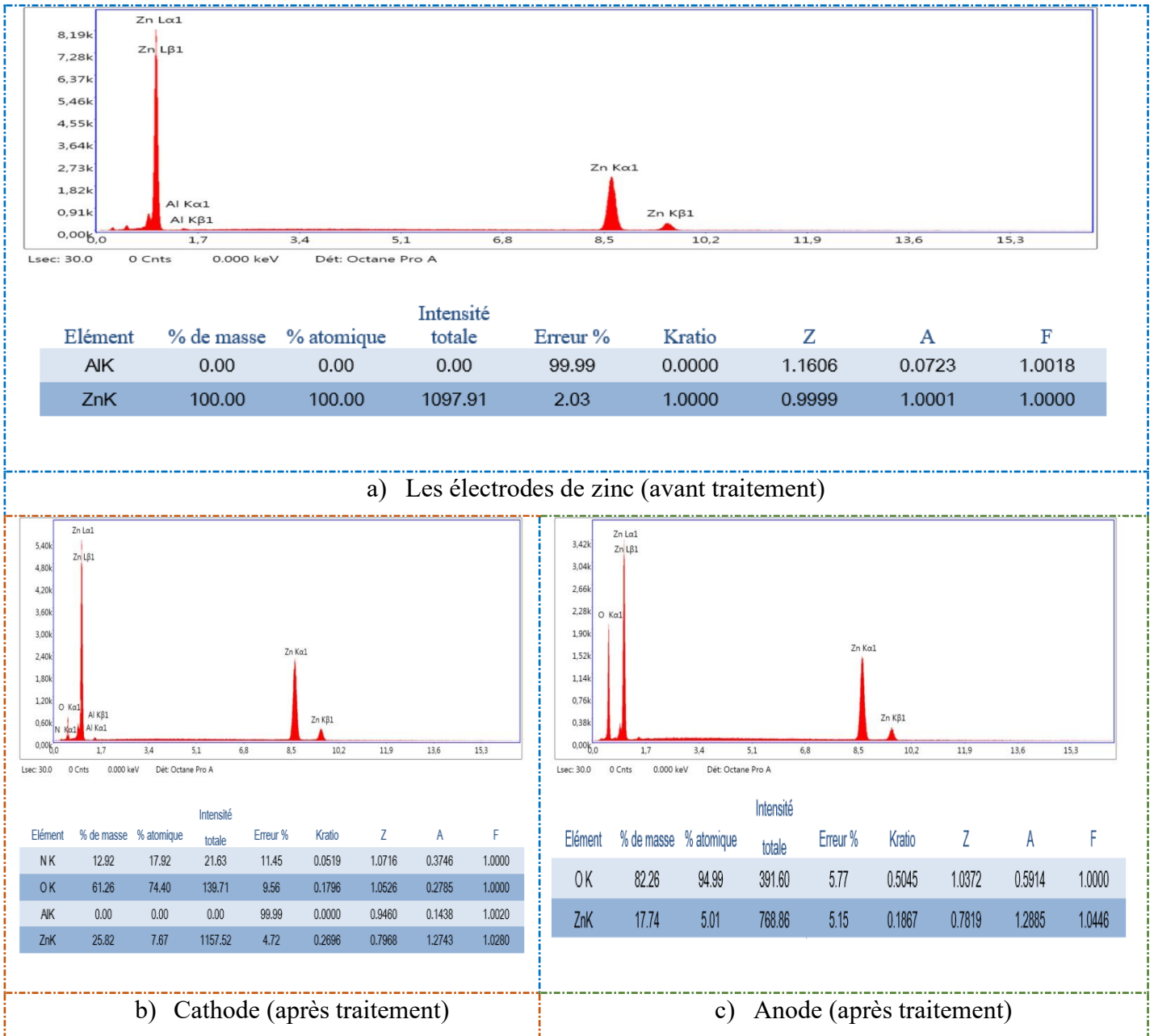


Figure V.24 : EDS des électrodes de zinc avant et après le traitement par électrocoagulation

V.7.2 Caractérisation de la boue d'électrocoagulation

La caractérisation de la boue produite dans les conditions optimales d'EC est nécessaire pour évaluer l'efficacité du traitement et aussi pour comprendre les mécanismes mis en jeu et en fin prédire les types d'applications. Cette caractérisation a été menée sur la boue de traitement de

l'effluent synthétique d'urée ainsi que de l'effluent réel "Dialysat". Les techniques analytiques employées sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie (MEB/EDX) et la diffraction des rayons X (DRX).

V.7.2.1 Diffraction des rayons X

D'après la **figure V.25**, le zinc constitue le composant principal de la structure cristallographique des boues. Les pics d'intensité situés à $31,7^\circ$, $34,40^\circ$ et $36,1^\circ$ peuvent être attribués à $Zn(OH)_2$ (Kuchar et al., 2006). Par ailleurs, les pics plus marqués à 38° et $44,28^\circ$ sont vraisemblablement liés à ZnO. L'analyse des différents pics, qu'ils soient nets ou faibles, suggère fortement la présence de composés dérivés de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (Xu et al., 2022).

On observe également une différence notable dans l'intensité des pics entre les deux échantillons, à savoir "l'urée synthétique" et "l'urée réel (dialysat)". Dans le cas de l'effluent synthétique, la composition simple et homogène facilite une élimination contrôlée de l'urée, caractérisée par des pics d'intensité moins nombreux et moins élevés. En revanche, l'effluent réel (dialysat), riche en composés organiques et inorganiques variés, présente des pics d'intensité plus marqués et diversifiés, reflétant une interaction plus complexe qui peut influencer la formation des coagulants et ralentir ou altérer le processus d'élimination de l'urée.

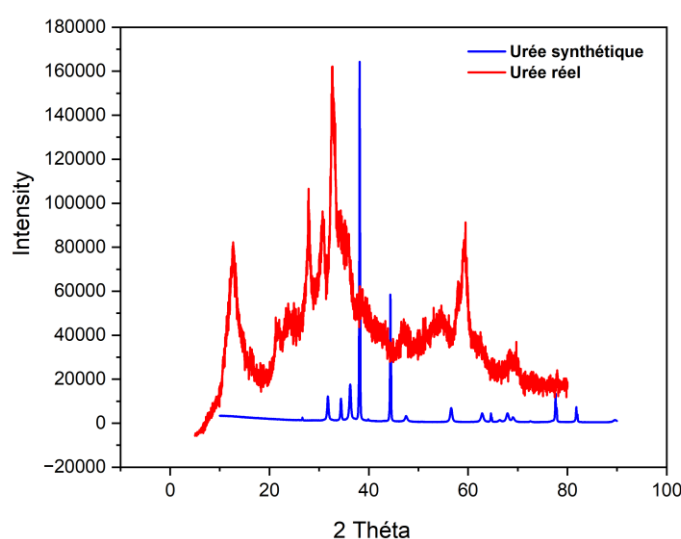


Figure V.25 : Spectres XRD des boues produites par EC.

V.7.2.2 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

La **figure V.26** montre les caractéristiques morphologiques de la surface et les constituants élémentaires de la boue. D'après la **figure V.26-a**, la poudre de boue générée à partir de l'urée synthétique ne présente pas de morphologie orientée, mais des particules fines et grossières agglomérées sous forme d'agrégats de taille irrégulière, sans cristaux bien définis (**Hassan et al., 2019; Medvidović et al., 2023**). L'absence de cristaux bien définis et la présence d'agrégats de taille irrégulière suggèrent que le processus d'EC favorise la formation de particules amorphes, probablement en raison de la formation rapide d'hydroxydes métalliques solides dans le processus EC de coagulation électrochimique.

L'image de la boue produite à partir du dialysat (**figure V.26-c**) présente une structure plus irrégulière, avec des particules de tailles variées et une porosité plus prononcée. Cette hétérogénéité pourrait être due à la présence de divers composés organiques et minéraux contenus dans le dialysat, influençant les mécanismes d'agrégation et de précipitation lors du traitement EC.

L'analyse EDS des boues générées soit lors du traitement de l'urée synthétique (**figure V.26-b**), soit du dialysat (urée réelle) (**figure V.26-d**), confirme l'adsorption de la matière organique de l'urée. Les principaux éléments identifiés sont l'oxygène (O), le sodium (Na) et le zinc (Zn), tandis que l'azote (N), le carbone (C) et le chlore (Cl) qui sont présents en plus petites quantités. La présence majoritaire d'oxygène, de sodium et de zinc indique que ces éléments jouent un rôle clé dans la formation des boues : l'oxygène provenant de l'eau ou de l'air, le sodium du NaCl utilisé et le zinc des électrodes.

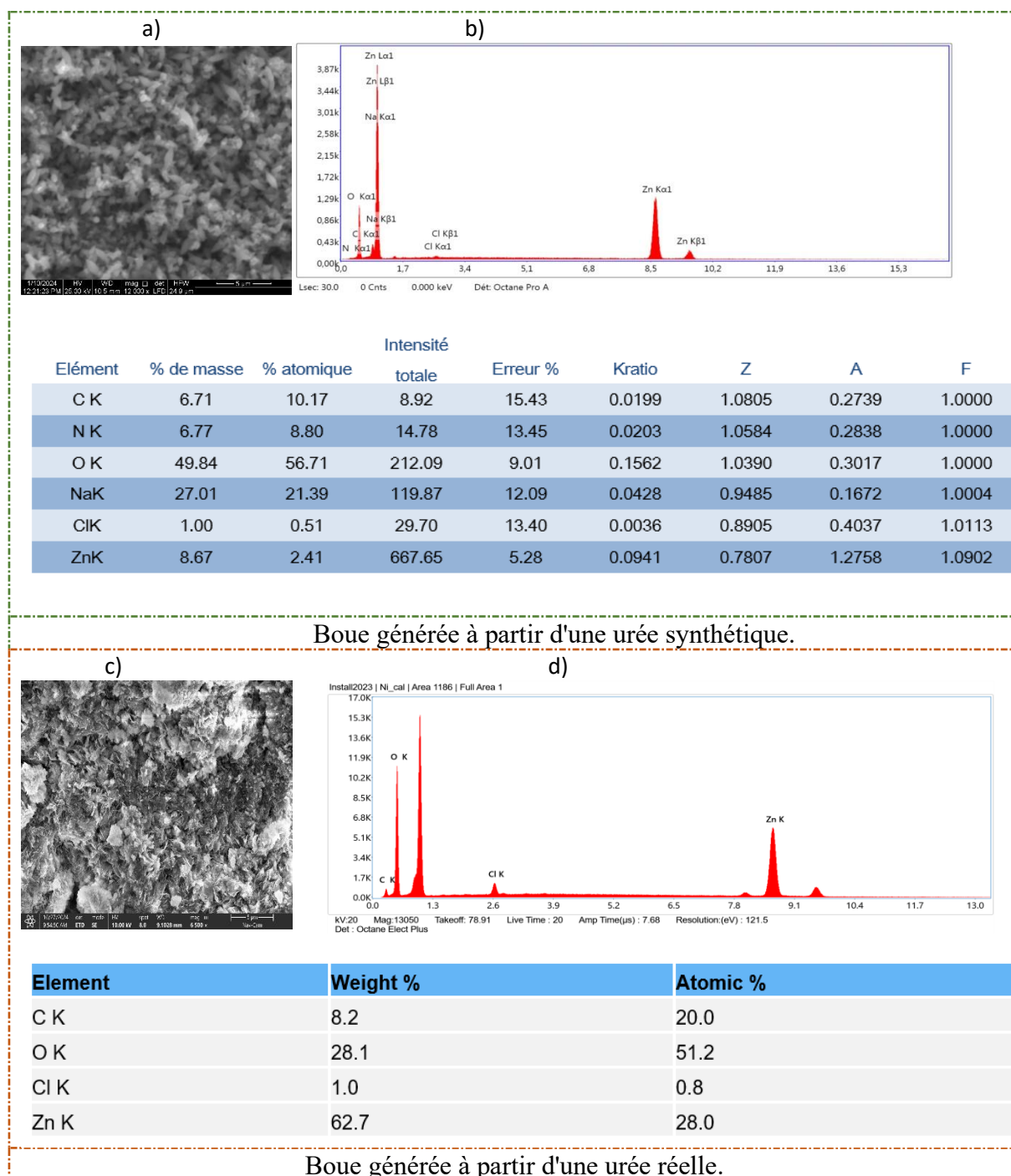


Figure V.26 : MEB/EDS des boues d'électrocoagulation.

V.7.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure V.27 présente les spectres FTIR de la boue générée par EC lors du traitement de l'urée pour les deux types d'échantillons : synthétique et réel ou dialysat. Les spectres révèlent des

bandes identiques qui confirment la présence de composés d'urée, notamment l'étirement N-H entre 3300 et 3400 cm^{-1} , le C=O à 1618 cm^{-1} et le C-N à 1466 cm^{-1} (Shaban et al., 2023). Une bande est également visible entre 2800 et 3400 cm^{-1} (Mamdouh et al., 2021; Safwat & Matta, 2020), correspondant au groupe OH, principalement issu de l'eau encore présente dans la boue. L'intensité des pics diffère cependant entre les deux échantillons, ce qui peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'urée synthétique étant plus pure que l'échantillon réel ou dialysat qui peut contenir des impuretés, comme des sels ou des protéines, pouvant influencer l'absorbance et atténuer certains signaux. De plus, la présence d'autres molécules interférentes dans le dialysat, résultant du processus de dialyse, peut aussi modifier la réponse FTIR.

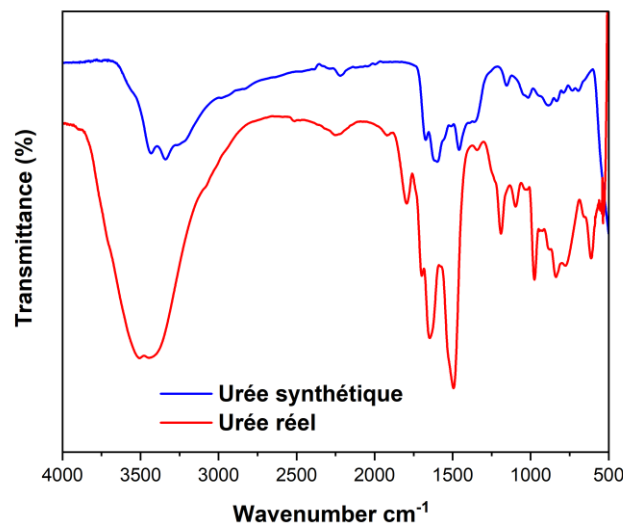


Figure V.27 : Spectre FTIR des boues d'électrocoagulation.

V.8 Description du mécanisme mis en jeu

L'électrocoagulation utilisant des électrodes en zinc permet l'élimination de l'urée à travers plusieurs mécanismes physico-chimiques illustrée dans la **figure V.28 et V.29**. Tout commence par l'électrodissolution du zinc à l'anode, où les ions Zn^{2+} interagissent avec l'eau pour former des monomères de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et des complexes polymères $\text{Zn}_4(\text{OH})_6^{2+}$, qui jouent un rôle clé dans la coagulation et la floculation de l'urée.

Ces complexes créent un environnement favorable à la coprécipitation de l'urée, regroupent les particules d'urée en agrégats plus importants et plus volumineux, facilitant ainsi leur séparation

du milieu liquide. Par ailleurs, l'urée peut être adsorbée à la surface des précipités de zinc selon trois mécanismes principaux :

- Attraction électrostatique : Les complexes de zinc, chargés positivement, attirent l'urée, qui possède une charge négative, facilitant sa fixation sur ces complexes.
- Echange d'hydroxyles : Les groupements OH présents dans la solution interagissent avec l'urée, favorisant son intégration dans les floccs formés.
- Complexation de surface : Des liaisons chimiques transitoires stabilisent l'urée à la surface des précipités de Zinc, empêchant sa dispersion dans le milieu liquide.

A la cathode, une autre réaction importante se produit : la réduction de l'eau, qui génère des bulles d'hydrogène favorisant la flottation, la mousse formée à la surface de la solution peut également adsorber l'urée, contribuant ainsi à son élimination.

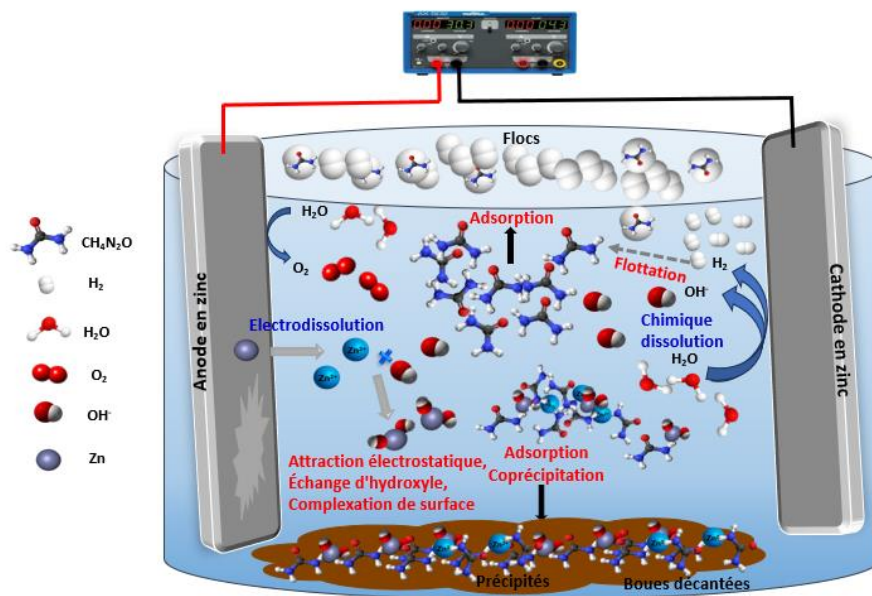


Figure V.28 : Mécanismes d'électrocoagulation proposés pour l'urée.

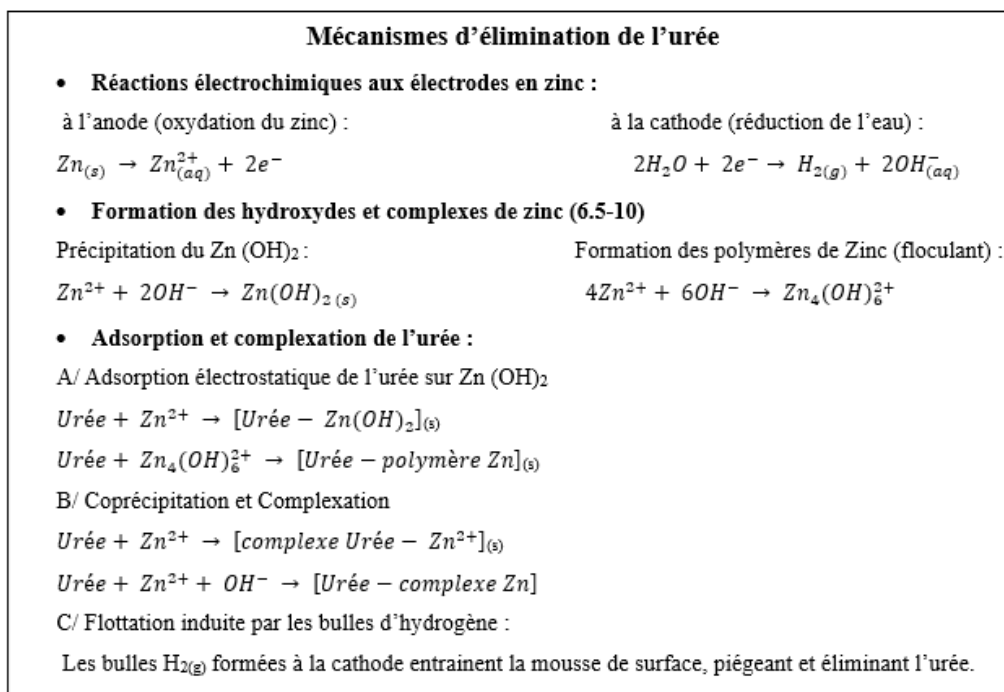


Figure V.29 : Représentation schématique des mécanismes d'EC en solution aqueuse lors de l'élimination de l'urée.

V.9 Etude comparative des résultats d'électrocoagulation obtenus

Le **tableau V.17** présente une comparaison des rendements d'élimination de l'urée par électrocoagulation selon différents types d'effluents, matériaux d'électrodes et conditions opératoires. Les résultats obtenus dans cette étude, avec des électrodes de zinc, montrent des rendements de 41,26 % pour l'effluent synthétique et de 27,36 % pour le dialysat réel, sous des conditions optimisées incluant un temps de traitement remarquablement court de 9 minutes. Cette durée est nettement inférieure à celle rapportée dans la littérature, où les traitements s'étendent généralement sur 60 à 90 minutes. Malgré cette brièveté, les performances obtenues se situent dans la moyenne des valeurs publiées, qui varient entre 24 % et 66 % selon la nature de l'effluent et le type d'électrode. Par exemple, [Safwat & Matta, 2020](#) ont atteint 66 % d'élimination avec du zinc dans un effluent synthétique fortement chargé (2000 mg/L), mais avec un temps de traitement de 90 minutes. De manière similaire, les électrodes de fer ([Mamdouh et al., 2021](#); [Shaban et al., 2023](#)) et d'aluminium ([Safwat et al., 2020](#); [Shaban et al., 2024](#)) ont montré des rendements supérieurs à 50 % dans des solutions synthétiques, mais une efficacité réduite dans les eaux usées domestiques ou hospitalières. Ces écarts confirment que la matrice de l'effluent influence fortement l'efficacité du procédé, les milieux réels étant souvent plus complexes et moins réactifs.

En complément des rendements, la comparaison des énergies spécifiques consommées met en lumière un avantage supplémentaire du procédé développé. Dans cette étude, la consommation énergétique pour l'élimination de l'urée est de 1,23 kWh/m³ pour l'effluent synthétique et de 0,525 kWh/m³ pour le dialysat réel, des valeurs nettement inférieures à celles rapportées dans la littérature, généralement comprises entre 4,09 et 112,8 kWh/m³ selon les conditions opératoires et le type d'électrode utilisé. À titre d'exemple, l'électrocoagulation au zinc dans des milieux synthétiques peut atteindre 4,09 kWh/m³ pour des rendements similaires, mais avec des durées de traitement bien plus longues (Safwat & Matta, 2020). Cette efficacité énergétique, associée à un temps de traitement réduit, confirme la faisabilité industrielle du procédé et l'intérêt du zinc comme matériau électroactif, à condition d'ajuster précisément les paramètres aux caractéristiques de l'effluent.

Les résultats obtenus traduisent ainsi une optimisation pertinente des conditions opératoires, permettant d'atteindre des performances compétitives dans un contexte réel. Cette synergie entre rendement, rapidité et sobriété énergétique renforce l'efficacité du zinc comme solution prometteuse pour le traitement des effluents complexes.

Tableau V.17 : Efficacités d'élimination de l'urée par EC dans la littérature.

Type de l'effluent	Type d'électrodes	R (%)	E (kwh/m ³)	[Urée] ₀ (mg/L)	Conditions optimales	Réf.
Urée synthétique	Aluminium (Al)	40,16 %	/	500	[NaCl]= 1 g/L ; U= 12V ; t=90 min.	(Safwat et al., 2020)
	Titane (Ti)	59 %	/	500	[NaCl]= 1 g/L ; U= 9V ; t=90 min.	
Urée réelle (effluent hospitaliers)	Aluminium (Al)	36 %	/	250	[NaCl]= 1 g/L ; U= 12V ; t=90 min.	
	Titane (Ti)	52 %	/	250	[NaCl]= 1 g/L ; U= 9V ; t=90 min.	
Urée synthétique	Zinc (Zn)	66 %	4,09	2000	[MgCl ₂] = 2 g/L ; I= 21 mA/cm ² ; pH = 7 d _{inter-électrode} = 4 cm ; T°= 22°C ; t= 90 min	(Safwat & Matta, 2020)
Urée réelle (eau usée de l'industrie des engrais)	Zinc (Zn)	10 %	/	3500	I= 21 mA/cm ² ; pH = 8,1 ; d _{inter-électrode} = 4cm ; T°= 22°C ; t= 90min	
Urée synthétique	Cuivre (Cu)	40,15 %	32,4	1000	[NaCl]= 0,40 g/L ; U= 6 V ; t=90 min ; T°=22°C ; d _{inter-électrode} = 4,5 cm	(Mamdouh et al., 2021)
	Fer (Fe)	51 %	112,8	1000	[NaCl]= 0,40 g/L ; U= 12 V ; t=90 min ; T°= 22°C ; d _{inter-électrode} = 4,5 cm	
Urée réelle (eau usée)	Cuivre (Cu)	25 %	/	1000	U= 6 V ; t=90 min ; pH= 7,68 ; d _{inter-électrode} = 4,5 cm	
	Fer (Fe)	32 %	/	1000	U= 12 V ; t=90 min ; pH= 7,68 ; d _{inter-électrode} = 4,5 cm	
Urée synthétique	Fer (Fe)	56 %	/	1000	[NaCl]= 0,50 g/L ; I= 30 A/m ² ; t=60 min ; pH= 7,80 ; d _{inter-électrode} = 3 cm	(Shaban et al., 2023)
Urée réelle (eau usée domestique)	Fer (Fe)	28,6 %	/	793	I= 30 A/m ² ; t=60 min ; pH= 7,80 ; d _{inter-électrode} = 3 cm	
Urée synthétique	Aluminium (Al)	53,80 %	/	1000	[NaCl]= 1 g/L ; I = 30 A/m ² ; t=60 min ; T°= 22°C ; d _{inter-électrode} = 3 cm	(Shaban et al., 2024)

Urée réelle (eau usée domestique)	Aluminium (Al)	24 %	/	793	I= 30 A/m ² ; t=60 min ; pH= 7,80 ; d _{inter-électrode} = 3 cm	
Urée synthétique	Zinc (Zn)	41,26 %	1,14	1200	[NaCl]= 1,5 g/L ; I = 22 mA/cm ² ; t=9 min T°= 22°C ; pH= 10 ; d _{inter-électrode} = 1 cm	Cette étude
Urée réelle (eau usées réelles : dialysat)	Zinc (Zn)	27,36 %	1,75	1300	I= 22 mA/cm ² ; t=9 min ; pH= 8,92 ; d _{inter-électrode} = 1 cm	Cette étude

V.10 Approche circulaire : valorisation des boues d'EC dans le traitement des effluents

Le procédé d'électrocoagulation (EC), reconnu pour son efficacité dans l'élimination des polluants, génère des boues généralement considérées comme des déchets, dont la gestion peut s'avérer coûteuse. Pourtant, ces résidus renferment des éléments valorisables tels que des nutriments (azote, etc.), des métaux dissous (aluminium, zinc, etc.) ainsi que divers composés extraits de l'eau traitée ([Jeguirim & Jellali, 2021](#); [Rajaniemi et al., 2021](#)). Dans une perspective d'économie circulaire, plusieurs études, notamment celle de [Rajaniemi et al., 2021](#), mettent en évidence des voies de valorisation prometteuses : engrais ([Kruk et al., 2014](#)), adsorbants ([Yilmaz et al., 2015](#)) et catalyseurs ([Pandey & Thakur, 2020](#)).

A partir de cette idée, et à la suite de l'élimination de l'urée par électrocoagulation ([section V.2](#)) et de la caractérisation de la boue d'électrocoagulation produite (BE) ([section V.7](#)), cette partie se penche à valoriser cette boue dans le traitement d'une eau résiduaire par coagulation/floculation, sans ajout de réactif chimique. Conformément au protocole expérimental décrit dans la [section IV.4](#), la boue valorisée (BE) est conçue pour assurer un double rôle fonctionnel, en agissant simultanément comme agent coagulant et floculant.

Les résultats relatifs à l'évolution de l'élimination de la pollution, en termes de turbidité et de la DCO, sont présentés dans la [figure V.30](#). Cette représentation met en évidence une amélioration progressive des rendements d'élimination en fonction de la turbidité initiale de l'eau traitée. À mesure que la charge particulaire augmente (de 500 à 2000 NTU), les taux de réduction de la turbidité et de la DCO s'élèvent, atteignant respectivement environ 80 % et 86 % pour les eaux les plus chargées. Cette tendance suggère que BV interagit plus efficacement avec les polluants dans des milieux fortement contaminés, grâce à une plus grande disponibilité

de sites d'adsorption et à une meilleure agrégation des particules. Il convient de noter que la DCO initiale des échantillons varie entre 565 et 1469 mg/L O₂, ce qui reflète une charge organique significative et renforce la pertinence des résultats obtenus. Par ailleurs, les rendements de réduction de la DCO sont systématiquement supérieurs à ceux de la turbidité, témoignant d'une capacité accrue à éliminer les composés organiques dissous. Cette double performance, attribuable à la structure amorphe et à la composition chimique de BE (hydroxydes et oxydes de zinc), confirme son potentiel en tant qu'agent de traitement polyvalent. Ainsi, la valorisation de BE dans des procédés de coagulation/floculation représente une stratégie prometteuse pour le traitement d'effluents complexes, alliant efficacité environnementale et approche circulaire.

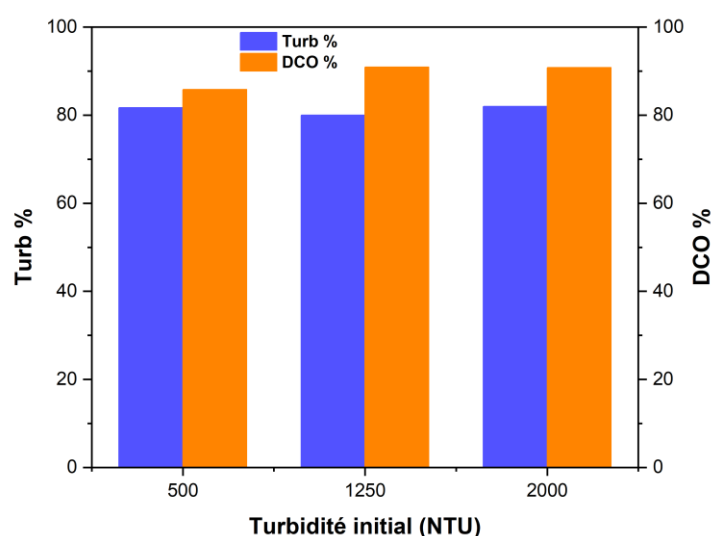


Figure V.30 : Effet de la turbidité initiale sur la valorisation de la boue d'électrocoagulation dans le traitement des eaux résiduaires.

Conditions opératoires : $m_{BE} = 20$ mg/L ; pH = 7,86.

Ces résultats ont été confirmés par les observations microscopiques et les analyses élémentaires obtenues par MEB/EDS (**figure V.31**). Les images de MEB prises sur la boue produite après la coagulation chimique (BC) révèlent une surface hétérogène, constituée de particules agglomérées et de structures poreuses, suggérant une forte capacité d'interaction avec les polluants (**figure V.31-c**). Cette morphologie contraste avec celle de la BE, qui présente des particules fines et grossières agglomérées en agrégats de taille variable, sans structure cristalline définie (**figure V.31-a**).

L'analyse EDS de la BC (**figure V.31-d**) met en évidence la présence de zinc, en accord avec la nature des électrodes utilisées lors du procédé d'électrocoagulation, et déjà observée dans la BE (**figure V.26-b**). Elle révèle également la présence d'aluminium, de fer et de calcium, provenant de la composition initiale de l'eau résiduaire traitée, ce qui confirme la réduction effective de la charge polluante dans cet effluent.

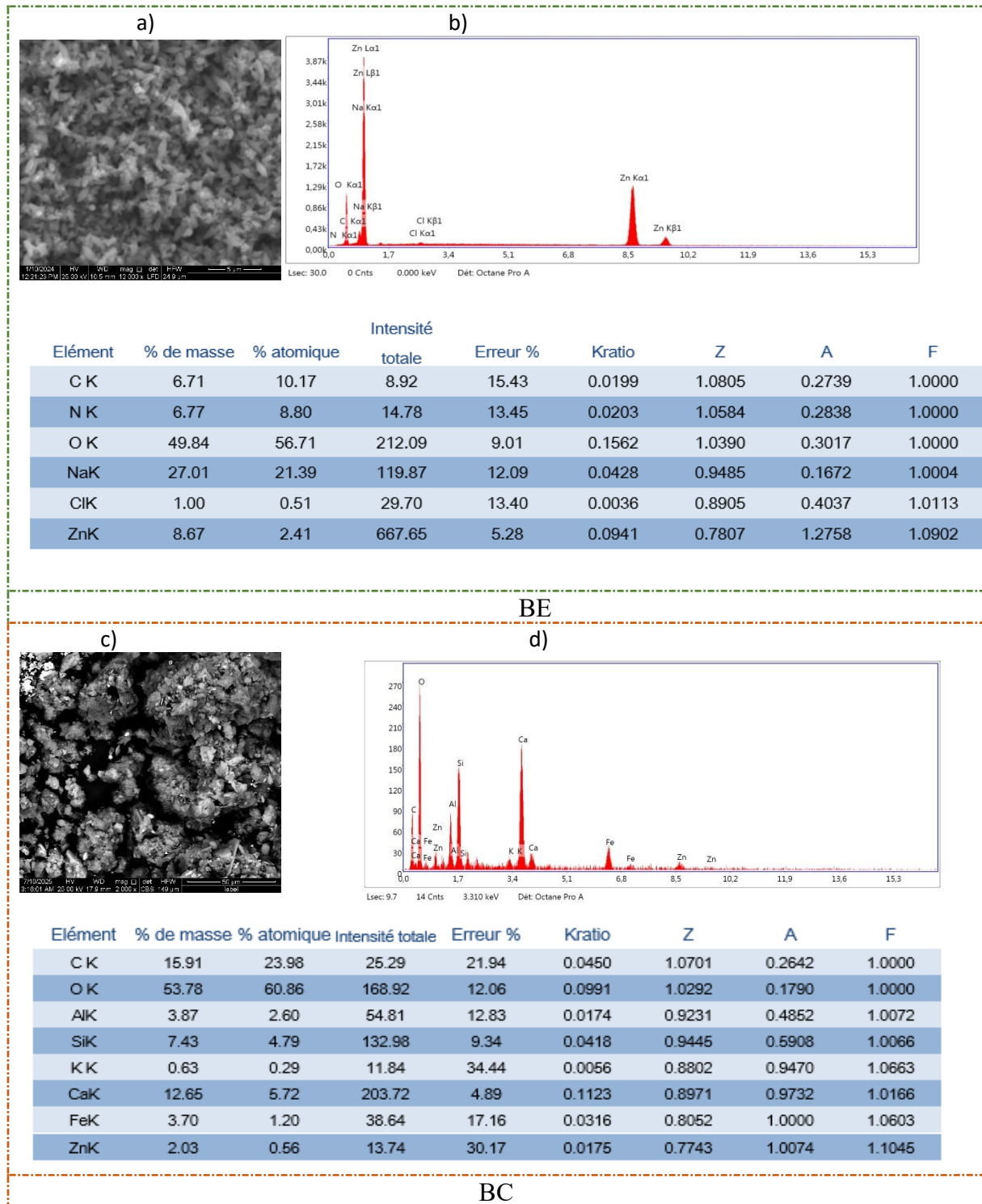


Figure V.31 : MEB/EDS de BE et de BC

V.11 Conclusion

Ce chapitre a permis de démontrer l'efficacité du procédé d'électrocoagulation (EC) avec des électrodes de zinc pour l'élimination de l'urée dans des effluents synthétiques ainsi que réels, en mettant en évidence l'influence déterminante des paramètres opératoires sur les performances du traitement. L'optimisation de la densité de courant, du pH initial, de la concentration en électrolyte, de la distance inter-électrode, de la température, ainsi que l'intégration de l'analyse du cycle de vie et de la stratégie combinée EC/CC, ont conduit à des conditions idéales permettant d'atteindre des taux d'élimination élevés, tout en réduisant la consommation énergétique et la production de boues.

L'étude cinétique et thermodynamique a révélé que le mécanisme d'élimination de l'urée repose principalement sur une adsorption chimique de type pseudo-second ordre, avec une interaction exothermique entre l'urée et les hydroxydes de zinc générés in situ. Les analyses électrochimiques (PDP, EIS, CV) ont confirmé la stabilité du comportement anodique et la formation de couches passives modulées par la matrice de l'effluent, tandis que la caractérisation des électrodes et de la boue produite a mis en évidence la nature physicochimique des espèces présentes dedans pour en servir ultérieurement.

La modélisation par Gradient Boosting a permis de prédire avec précision le courant de la cellule EC, ouvrant la voie à une régulation intelligente du procédé. Enfin, l'approche circulaire proposée, fondée sur la réutilisation de la boue électrocoagulée en tant qu'agent coagulant, a démontré une capacité remarquable à réduire la pollution organique et particulaire dans des eaux résiduaires complexes.

Ces résultats confirment que l'électrocoagulation au zinc constitue une technologie fiable, adaptable et économiquement viable pour le traitement des effluents azotés, à condition d'en maîtriser finement les paramètres physico-chimiques du processus et de valoriser les sous-produits générés dans une logique de durabilité.

Chapitre VI : Traitement de l'urée par l'Adsorption

VI.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats de l'élimination de l'urée d'un effluent synthétique et aussi réel à l'aide des adsorbants naturels, il s'agit des coquilles de pistache utilisées brutes (PS) et modifiées avec le ZnO (CPS). Tout d'abord une caractérisation des adsorbants proposés avant et après l'adsorption a été réalisée à l'aide des techniques d'analyses à savoir : BET, FTIR, TGA/DSC et MEB-EDS afin d'évaluer leurs propriétés. Les résultats des essais d'adsorption de l'urée en mode batch sur un effluent synthétique d'urée mais aussi réel 'hospitalier' ont été présentés et discutés selon les paramètres opératoires : la dose d'adsorbant, la concentration initiale de l'urée, le temps de contact, le pH initial de la solution ainsi que la température. Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique) des modèles cinétiques tels que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intra-particulaire ont été appliqués aux résultats expérimentaux obtenus. De plus, dans le but de déterminer le type et la nature de l'adsorption, les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont été utilisés. Enfin, l'aspect thermodynamique de l'adsorption a été étudié afin de déterminer sa spontanéité.

VI.2 Caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants brut « PS » et modifié « CPS »

La connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux adsorbants est capitale dans la méthode de traitement par adsorption. Un grand nombre de méthodes permettent de fournir de nombreuses informations sur leur nature physico-chimique. Dans notre étude, une série de techniques de caractérisation a été mise en œuvre et a permis d'examiner la surface spécifique (BET), la porosité (BJH), la structure cristalline (DRX), la morphologie (MEB/EDS), les groupes fonctionnels (FTIR) et le point de charge zéro. En complément, des études thermiques (ATG/DSC) ont été réalisées afin d'évaluer leur stabilité. L'objectif étant d'établir un lien entre les phénomènes d'adsorption et le mécanisme d'adsorption vis-à-vis des deux adsorbants testés. Les transformations de surface induites par le revêtement ZnO et l'évolution des performances d'adsorption du CPS a été évalué

VI.2.1 La diffraction de rayon X (DRX)

L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur les échantillons PS et CPS dans une plage d'angles comprise entre 5° et 90°, en utilisant un rayonnement Cu K α_1 ($\lambda = 0,15406$ nm). Cette étude permet d'identifier la structure cristalline des matériaux et de

caractériser les effets du revêtement de ZnO. Les résultats sont présentés dans la **figure VI.1** et le **tableau VI.1**.

Le diffractogramme de PS met en évidence une forte présence de silice (SiO_2), qui est présentée naturellement dans le PS (**Mohammed et al., 2020**), caractérisée par des pics notables à $22,0^\circ$ et $36,0^\circ$ (2θ), correspondant aux plans cristallins (101) et (200), avec des distances inter-réticulaires de $4,04 \text{ \AA}$ et $2,49 \text{ \AA}$. La cellulose, constituant essentiel de la paroi cellulaire des plantes (**Komnitsas et al., 2015**). De plus, des traces de zinc (Zn) et de magnésium (Mg) sont observées aux positions $42,0^\circ$ et $62,0^\circ$ (2θ), associées aux plans (200) et (103) de la périclase (MgO) avec des distances inter-réticulaires de $2,15 \text{ \AA}$ et $1,47 \text{ \AA}$.

Après revêtement par des nanoparticules de ZnO, le spectre DRX de CPS révèle des nouveaux pics nets entre 30° et 40° , indiquant une forte présence de ZnO, conformément aux résultats de **Bazrafshan et al., 2019** et **Mohammed & Kareem, 2019**. Les pics caractéristiques du ZnO apparaissent à $31,64^\circ$, $34,51^\circ$, $36,37^\circ$, $47,47^\circ$, $56,62^\circ$ et $62,85^\circ$ (2θ) et sont attribués aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110) et (103), avec des distances inter-réticulaires respectives de $2,82 \text{ \AA}$, $2,60 \text{ \AA}$, $2,47 \text{ \AA}$, $1,92 \text{ \AA}$, $1,62 \text{ \AA}$ et $1,47 \text{ \AA}$.

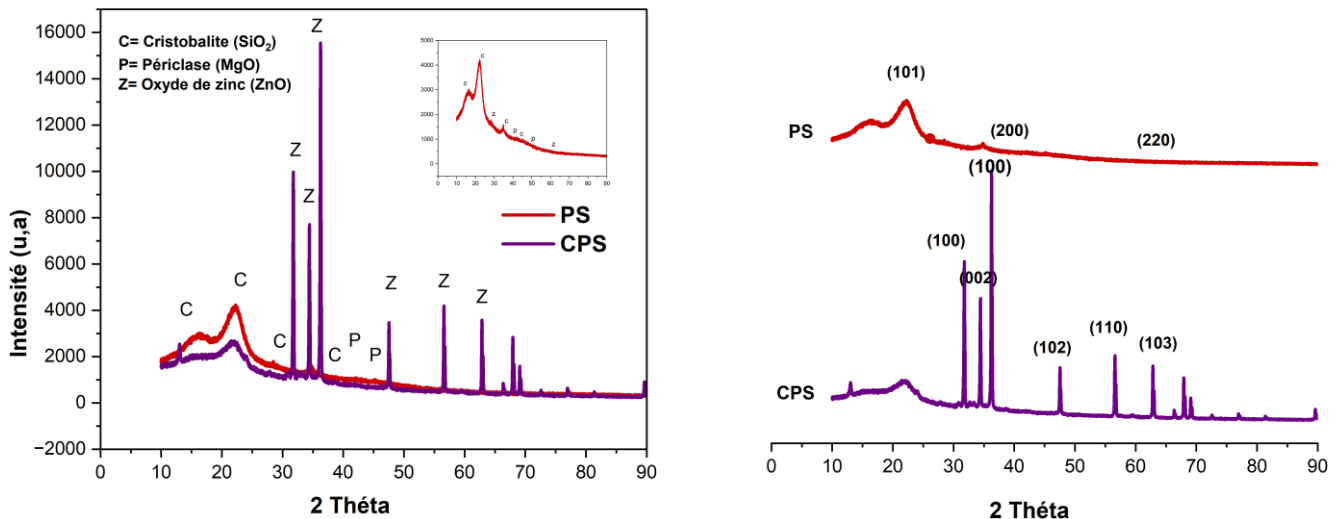


Figure VI.1 : Diagramme de diffraction des rayons X du PS et CPS.

Tableau VI.1 : Les pics de diffraction, les plans cristallins et les distances inter-réticulaires :

Phase cristalline	Pics principaux (2 θ)	Plans cristallins (hkl)	Distances inter-réticulaires d(hkl) (Å)
Silice (SiO ₂) - Cristobalite	22.0/36.0	(101) / (200)	4.04 / 2.49
Périclase (MgO)	42.0/62.0	(200) / (220)	2.15 / 1.49
Oxyde de zinc (ZnO)	31.64/34.51/36.37/ 47.47/56.62/62.85	(100) / (002) / (101) / (102) / (110) / (103)	2.82 / 2.60 / 2.47 / 1.92 / 1.62 / 1.47

VI.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de PS et CPS, présentés dans la **figure VI.2**, mettent en évidence les groupes fonctionnels présents sur la surface des matériaux étudiés. Ces spectres permettent d'analyser les modifications structurales induites par le revêtement de ZnO et d'évaluer leurs implications dans les propriétés d'adsorption.

Le spectre FTIR de PS révèle la présence de lipides, caractérisés par plusieurs bandes spécifiques. La bande C-H à 2903 cm⁻¹ témoigne de la nature aliphatique des chaînes carbonées présentes dans les constituants organiques du matériau. Une large bande O-H à 3355 cm⁻¹ est également observée, reflétant l'abondance des groupes hydroxyles associés aux alcools et aux phénols, souvent présents dans les biomatériaux lignocellulosiques. De plus, la liaison C=O à 1740 cm⁻¹ correspond aux groupes carbonyle, couramment liés aux esters et aux acides carboxyliques. En complément, les glucides contenus dans la structure de PS présentent des bandes distinctes dans la plage 1400-800 cm⁻¹, attribuées aux liaisons intramoléculaires des chaînes de polymères glucidiques. Par ailleurs, les pics majeurs à 1600-1370 cm⁻¹ sont associés aux vibrations de flexion des groupes C-H₃, indicateurs de la présence de méthyls et d'autres structures organiques complexes ([Mohammed et al., 2020](#); [Sharma & Raj, 2018](#)).

En ce qui concerne le spectre FTIR de CPS, les modifications induites par le revêtement de ZnO sont bien visibles. Les oxydes métalliques, en particulier le ZnO, sont connus pour afficher des bandes d'absorption sous 1000 cm⁻¹ ([Janaki et al., 2015](#)). Dans ce contexte, la bande située à 600 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation caractéristiques du ZnO inorganique. Par rapport au spectre de PS, plusieurs nouveaux pics apparaissent ainsi que des déplacements notables des bandes FTIR vers de nouvelles valeurs : 3348,07, 2922,24, 1423,96, 1365,38 et

890,96 cm^{-1} , ces modifications étant attribuées aux interactions entre le PS brut et les nanoparticules de ZnO déposées sur sa surface. En particulier, la bande à 1737,62 cm^{-1} est reliée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ des groupes carbonyle ou carboxyle, témoignant d'éventuelles modifications chimiques induites par le dépôt du ZnO. De plus, le pic à 1586,15 cm^{-1} pourrait être lié à la présence d'un cycle $\text{C}=\text{O}$ ou à l'élongation $\text{C}=\text{C}$ des structures aromatiques, suggérant des interactions avec des composés organiques présents dans PS. Enfin, les bandes détectées à 1242,40 et 1044,57 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation des groupes $\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{O}$ des alcools, indiquant une certaine réactivité de surface due à la présence du revêtement ZnO (Mohammed & Kareem, 2019).

Ces résultats soulignent l'impact du revêtement sur la structure chimique des coquilles de pistache, avec des implications potentielles pour leur utilisation dans des applications d'adsorption. La modification des groupes fonctionnels peut influencer les interactions avec les molécules adsorbées, améliorant ainsi les performances du matériau dans des processus environnementaux ou catalytiques.

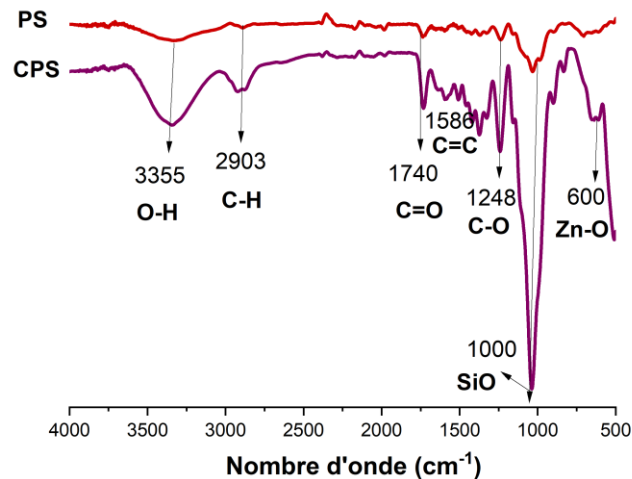


Figure VI.2 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de PS et CPS.

VI.2.3 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

L'analyse par MEB couplée à l'EDS a permis de caractériser la morphologie et la composition élémentaire des adsorbants PS et CPS. Elle met en évidence la texture de surface, la porosité et l'uniformité du revêtement, fournissant des informations essentielles sur leurs propriétés

d'adsorption et leurs interactions. **La figure VI.3** regroupe les micrographies MEB ainsi que les résultats de l'analyse chimique des deux matériaux.

Les images MEB de PS révèlent une surface poreuse et fibreuse, présentant une rugosité marquée ainsi que des cavités et des pores, caractéristiques des biomatériaux d'origine végétale. Ces éléments suggèrent une bonne capacité d'adsorption et favorisent l'adhésion des nanoparticules. L'analyse EDS montre une composition dominée par le carbone (48,01 % en masse) et l'oxygène (51,86 % en masse), typique des matériaux organiques.

Après le revêtement par des nanoparticules de ZnO, la morphologie de CPS évolue, affichant une surface modifiée et une distribution homogène des nanoparticules. Les agrégats non uniformes et dispersés favorisent l'interaction de l'urée avec le ZnO lors du processus d'adsorption, générant des cavités et des ravins. Cette transformation s'accompagne d'une modification de la composition élémentaire, avec une baisse notable du carbone (36,66 % en masse) et de l'oxygène (37,20 % en masse), ainsi qu'une présence significative de zinc (26,08 % en masse), attestant du revêtement et de son impact sur la répartition des éléments.

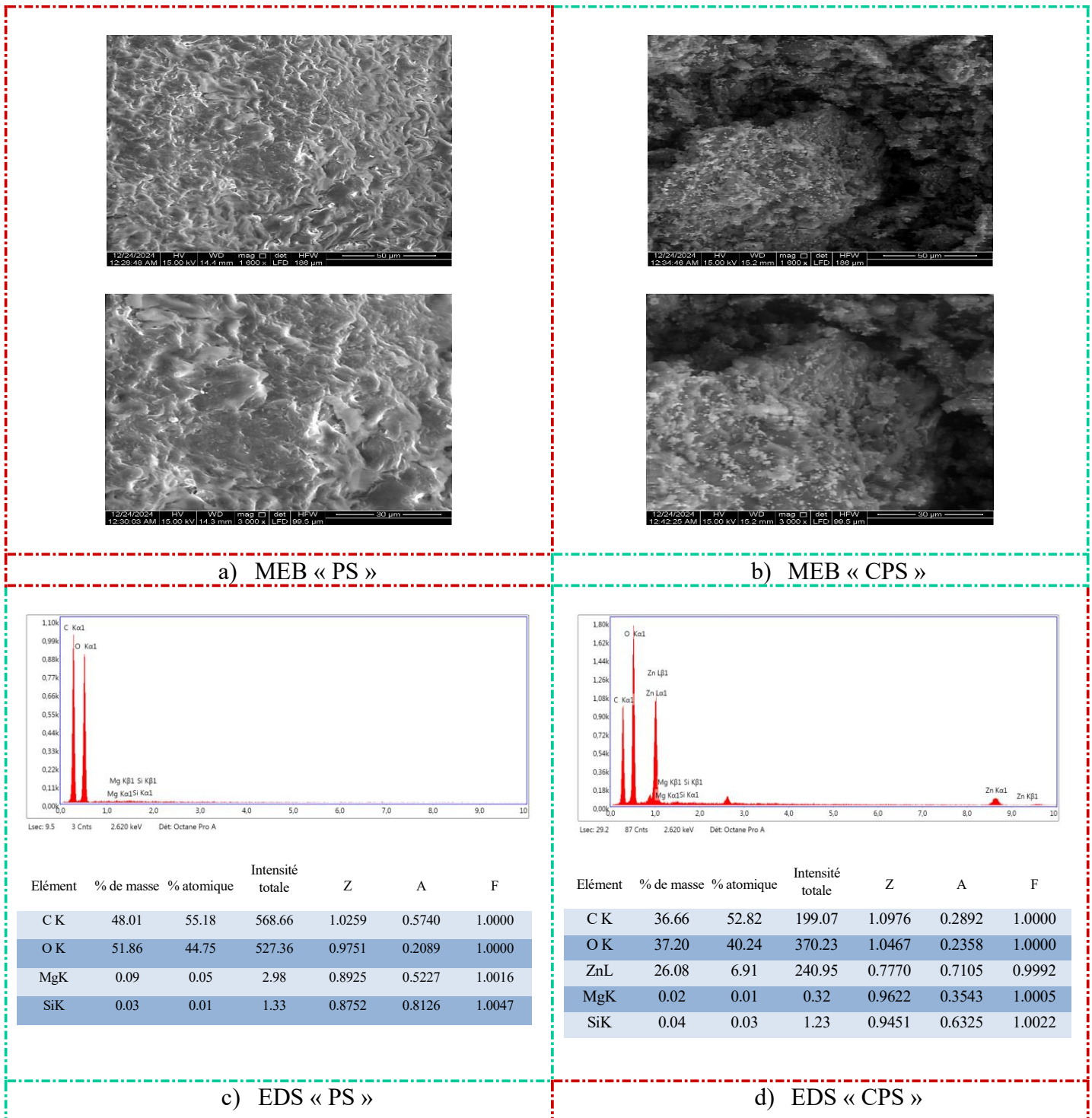


Figure VI.3 : Caractérisation morphologique et élémentaire des adsorbants PS et CPS par MEB-EDS.

VI.2.4 Mesures de la surface spécifique (BET)

L'analyse BET a permis de caractériser les propriétés texturales des échantillons PS et CPS, mettant en évidence leur surface spécifique et leur porosité. Les résultats présentés dans la **figure VI.4** et le **tableau VI.2** soulignent l'impact du revêtement ZnO, qui améliore la structure poreuse et la capacité d'adsorption du CPS.

Le **tableau VI.2** offre une comparaison détaillée des paramètres issus des analyses BET, BJH, t-Plot et des isothermes, mettant en évidence une augmentation significative de la surface spécifique de CPS après modification (116,543 m²/g contre 71,699 m²/g). Parallèlement, le volume total des pores augmente également, passant de 758,53 cc/g pour PS à 1218,04 cc/g pour CPS, renforçant ainsi la capacité d'adsorption sous haute pression relative. L'analyse BJH révèle une extension de la distribution des pores dans CPS, avec des tailles atteignant 2751 nm, alors que PS reste principalement mésoporeux, avec une plage de 2 à 50 nm. Cette évolution améliore l'accessibilité aux sites actifs et facilite le transport des molécules, optimisant ainsi l'efficacité d'adsorption du matériau.

Tableau VI.2 : Synthèse des caractéristiques texturales et adsorptives de PS et CPS.

Catégorie	Paramètre	PS	CPS	Interprétation
Caractérisation texturale (BET)	Surface spécifique BET (m ² /g)	71.699	116.543	CPS a une surface spécifique nettement supérieure, indiquant une meilleure accessibilité aux sites actifs.
	Constante C de BET	-3.677	6.632	CPS montre une meilleur interaction gaz-surface grâce à son revêtement.
	Coefficient de corrélation r	0.600	0.987	Les données de CPS sont plus fiables avec une meilleure cohérence dans l'analyse BET.
	Volume des pores (cc/g)	1.232	1.976	CPS possède une porosité plus développée, favorisant l'adsorption.

Analyse de la porosité (BJH)	Rayon moyen des pores BJH (Å)	86.831	62.194	CPS conserve une structure mésoporeuse optimisée pour l'interaction moléculaire.
	Présence de macropores	Jusqu'à ~812 nm	Jusqu'à ~2751 nm	CPS permet une meilleure diffusion des molécules adsorbées.
Isothermes d'adsorption	Volume adsorbé maximal (cc/g)	758.53	1218.04	CPS présente une adsorption plus importante, renforçant son potentiel d'application.
	Plage de pression relative P/P ₀	P/P ₀ ~0.75	P/P ₀ ~0.75	Les deux matériaux montrent une adsorption multicouche et condensation capillaire.
	Présence d'hystérésis	Oui	Oui	Confirme une porosité mésoporeuse efficace pour les deux échantillons.
Analyse microporeuse (t-plot)	Surface spécifique externe (m ² /g)	0.098	4.695	CPS affiche une surface active bien supérieure, important positivement ses performances d'adsorption.
	Volume des micropores (cc/g)	0.000	0.000	Les deux matériaux sont principalement mésoporeux, sans microporosité significative.
	Aire des micropores (m ² /g)	0.000	0.000	Confirme que l'adsorption repose essentiellement sur les mésoporeuse.
Effet du revêtement ZnO	Impact global	Sans revêtement	Amélioration de la porosité et de l'adsorption	CPS bénéficie du revêtement ZnO, qui améliore la diffusion et l'accessibilité des sites adsorbants.

Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption d'azote à 77K pour PS et CPS (**figure VI.4 a-b**) sont de type IV,

présentant une boucle d'hystérésis marquée dans la plage de $P/P_0 = 0,3$ à $1,0$ (**Figure VI.4-a**), caractéristique des structures mésoporeuses (**Hossain et al., 2024**). L'augmentation rapide de l'adsorption à faible pression relative ($P/P_0 < 0,1$) reflète l'adsorption mono-couche et multicouche, suivie d'une évolution vers une région quasi linéaire traduisant une adsorption multicouche. La boucle d'hystérésis confirme également le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

Enfin, la méthode BJH indique que le CPS présente une porosité plus étendue avec des macropores atteignant 2751 nm , contrairement à PS, dont la porosité reste limitée. Le CPS a montré une distribution plus étendue et une porosité supérieure allant jusqu'à environ 300 nm , incluant des macropores. L'ajout du revêtement ZnO améliore l'interaction gaz-surface et renforce la capacité d'adsorption, confirmant ainsi son impact positif sur les performances du CPS.

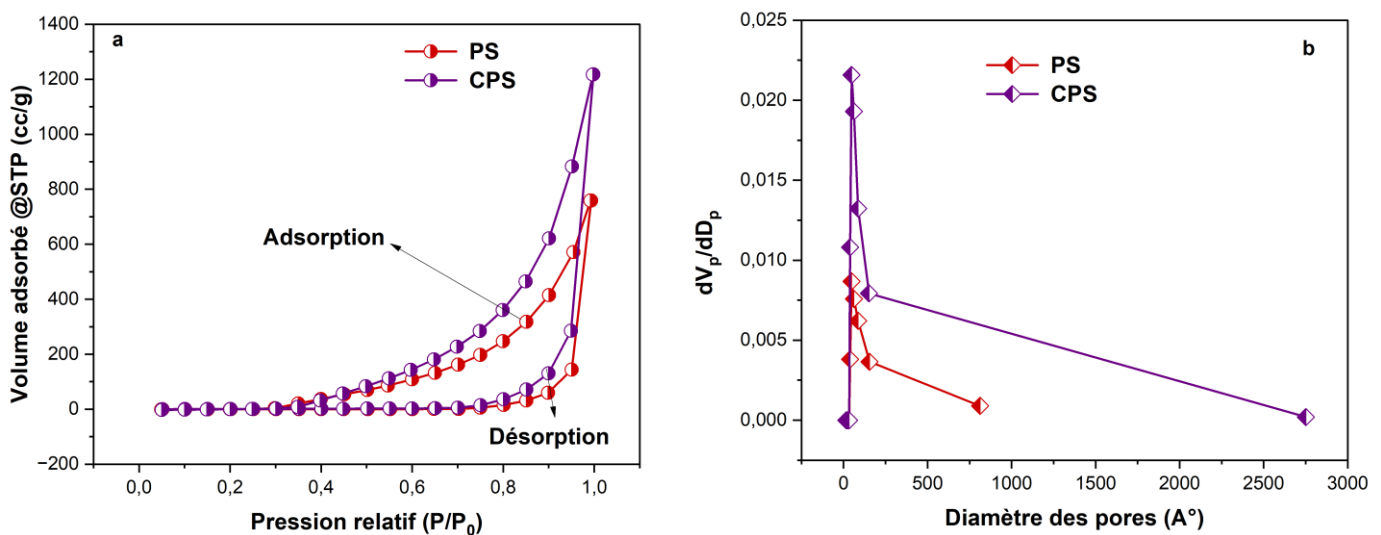


Figure VI.4 : (a) Isothermes d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour PS et CPS.

VI.2.5 Points de zéro charge (pH_{pcz})

Le point isoélectrique pH_{pzc} , ou point de zéro charge, correspond au pH auquel la surface présente un équilibre entre charges positives et négatives, influençant ainsi son aptitude à céder ou capter des protons et ses interactions avec les molécules en solution (**Hossain et al., 2024; Khelaifia et al., 2016**). Comme illustré sur la **figure VI.5**, le pH pzc pour PS et CPS est de $6,91$. À cette valeur, la charge de surface est neutre. En dessous de ce pH, la protonation des

groupes fonctionnels entraîne une charge positive de l'adsorbant, augmentant l'affinité de sa surface pour les espèces anioniques. À l'inverse, au-delà de ce pH, la déprotonation des groupes fonctionnels confère une charge négative à la surface, favorisant l'adsorption des espèces cationiques.

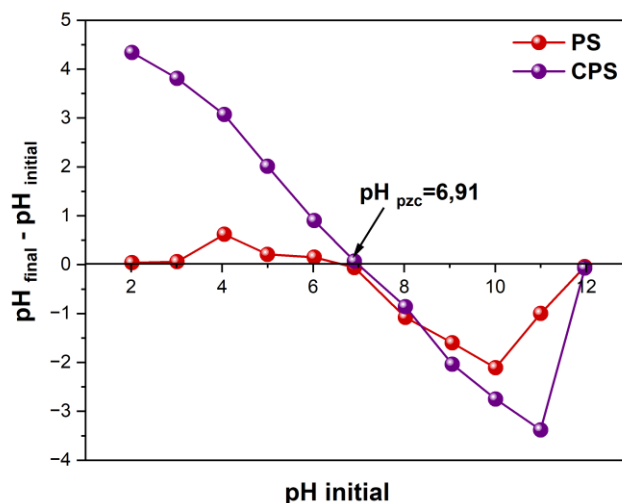


Figure VI.5 : pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants testés.

VI.2.6 La thermogravimétrie (ATG/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées sur les deux adsorbants PS et CPS préparés afin d'identifier certains éléments de leur structure et d'évaluer leur stabilité thermique. Les thermogrammes ATG/DSC, enregistrés entre 0 °C et 800 °C avec une rampe de chauffage de 10°C/min, sont présentés dans la **figure VI.6**.

La courbe ATG du PS (**figure VI.6-a**) révèle une perte de masse significative entre 200 °C et 400 °C, atteignant environ 65,34 % à 366 °C. Cette forte réduction de masse traduit une décomposition majeure des composants organiques. Cette transition thermique est accompagnée d'un pic endothermique prononcé sur la courbe DSC, indiquant des phénomènes de dégradation et de volatilisation. Après 400 °C, la courbe ATG se stabilise, suggérant que la majorité des matériaux organiques se sont décomposés. À 603 °C, la perte de masse atteint 79%, tandis que la courbe DSC montre une diminution des activités thermiques, traduisant une réduction des réactions thermiques majeures.

En comparaison, le CPS (**figure VI.6-b**) présente également une décomposition importante dans la même plage de température (200 °C - 400 °C), mais avec une perte de masse légèrement inférieure (56,30% à 456 °C). L'ajout de ZnO semble modifier le comportement thermique du matériau, comme le démontre la courbe DSC du CPS. Plusieurs pics endothermiques et exothermiques distincts de ceux du PS sont observés, notamment un pic exothermique marqué autour de 425 °C. Ce dernier suggère la formation de nouveaux composés, probablement des oxydes, résultant de l'interaction avec le ZnO. La perte de masse atteint 66,09 % à 751 °C, indiquant une stabilisation thermique plus progressive comparée au PS.

Ainsi, le CPS affiche une meilleure résistance à la dégradation rapide à des températures intermédiaires, tandis que le PS subit une décomposition plus marquée dans cette plage. Ces résultats mettent en évidence l'influence du ZnO sur la stabilité thermique des coquilles de pistache et sur leurs réactions thermiques associées. En particulier, la présence du ZnO semble ralentir la décomposition des composants organiques et modifier les transitions thermiques, offrant ainsi une meilleure stabilité thermique au CPS.

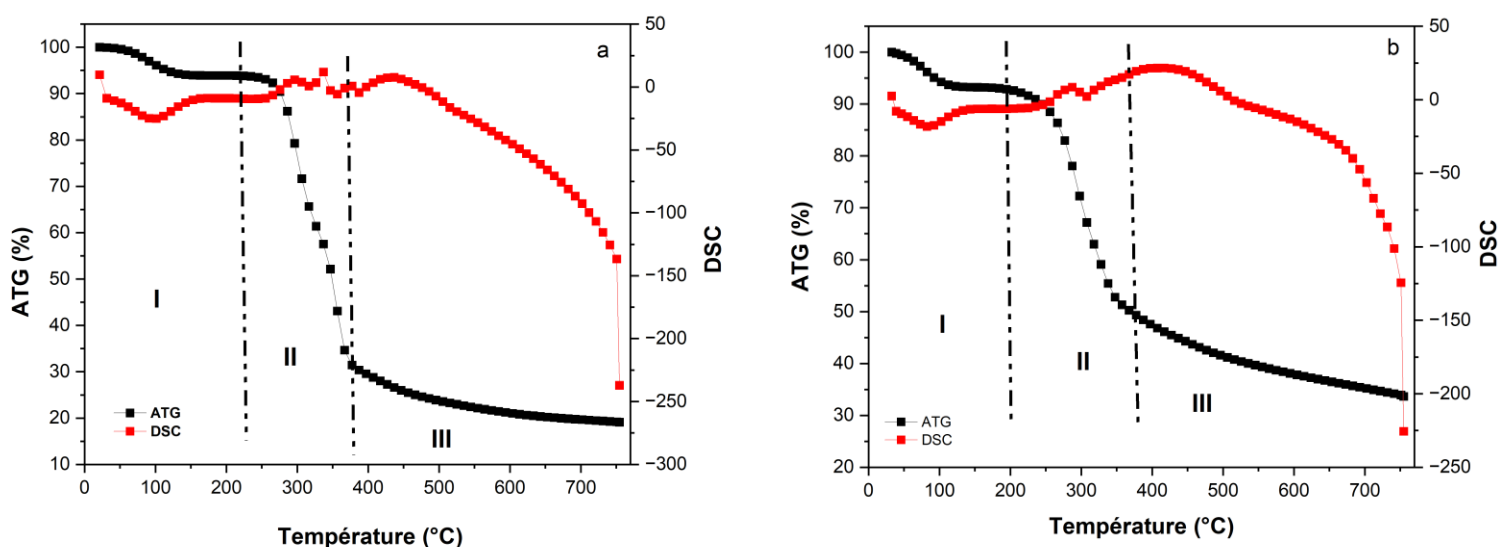


Figure VI.6 : Courbes de l'analyse thermique de (a) PS et (b) CPS.

VI.3 Élimination de l'urée sur les adsorbants brute « PS » et modifié « CPS » d'un effluent synthétique

VI.3.1 Effet de la dose d'adsorbant

La dose d'adsorbant est un paramètre essentiel dans l'évaluation de son efficacité (de Oliveira et al., 2023). L'impact de la quantité de PS et CPS sur l'adsorption de l'urée a été étudié en

faisant varier la masse de PS de 2 à 8 g/L et celle de CPS de 0,6 à 1,8 g/L, avec un temps de traitement de 60 min. La concentration de l'urée en solution a été choisie constante à 1,2 g/L, sans ajustement du pH (pH libre = 6,0), à une température de 20°C. La **figure VI.7 a-b** illustre l'effet de la dose de PS et CPS respectivement sur la capacité d'adsorption ainsi que sur le taux d'adsorption.

Il est observé que, quelle que soit la nature de l'adsorbant, son influence sur l'adsorption de l'urée est significative. L'efficacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, puis se stabilise au-delà d'une certaine masse. Ce phénomène s'explique par le nombre limité de sites actifs disponibles lorsque la dose d'adsorbant est faible, ce qui entraîne une adsorption réduite. À mesure que la quantité d'adsorbant augmente, davantage de sites actifs deviennent accessibles, améliorant ainsi l'efficacité de l'adsorption jusqu'à atteindre un état de saturation (**Chang et al., 2020; Mohammed & Kareem, 2019**).

Pour le PS (**figure VI.7-a**), le rendement d'élimination de l'urée augmente de 36 % à 53 %, tandis que la capacité d'adsorption diminue de 219 mg/g à 81 mg/g lorsque la masse de PS passe de 2 à 8 g/L. Concernant le CPS (**figure VI.7-b**), le rendement d'élimination s'accroît de 55 % à 90 % mais la quantité adsorbée diminue de 1096 mg/g à 600 mg/g pour des doses variant de 0,6 à 1,8 g/L.

L'élimination maximale de l'urée a été atteinte à 52 % avec 6 g de PS et à 90 % avec 1.4 g de CPS, démontrant une efficacité de traitement nettement supérieure pour le CPS par rapport au PS. Aux doses optimales, les rendements restent relativement constants, indiquant que la saturation des sites actifs limite toute amélioration supplémentaire de l'adsorption à des concentrations plus élevées (**Lee et al., 2020; Wei et al., 2016**).

Afin d'optimiser l'efficacité du processus tout en considérant les aspects économiques, des doses de 4 g/L pour le PS et de 1,4 g/L pour le CPS ont été retenues pour les expériences suivantes.

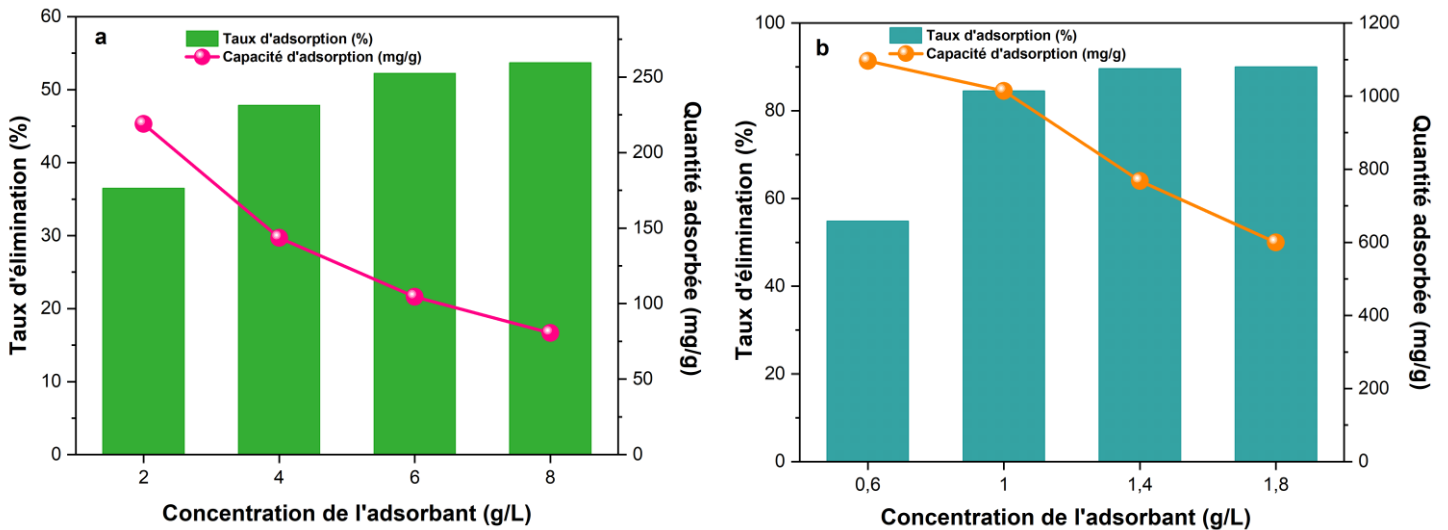


Figure VI.7 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS.

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,00$; Temps de contact = 60 min ;
 $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

VI.3.2 Effet de la concentration initiale et du temps de contact

Le processus d'adsorption dépend principalement de la concentration initiale du polluant et du temps d'équilibre. Ainsi, l'étude de la cinétique d'adsorption a été menée afin de déterminer simultanément la quantité d'adsorbant fixée et le rendement d'élimination en fonction du temps, ainsi que l'effet des différentes concentrations d'urée. Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale en urée dans une gamme de 0,8 à 1,6 g/L pour un temps de contact de 90 min et un pH du milieu naturel et une température ambiante de 20 °C.

Les **figures VI.8 et VI.9** illustrent l'effet du temps de traitement et de la concentration initiale de l'urée sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination, en comparant la coquille de pistache brute (PS) et la coquille de pistache revêtue (CPS).

Les résultats de la **figure VI.8** mettent en évidence la nette supériorité de la coquille de pistache revêtue (CPS) en tant que matériau adsorbant, avec une vitesse d'élimination rapide. En effet, le taux d'élimination atteint environ 82 % dès les 10 premières minutes, alors que la coquille de pistache brute (PS) plafonne à 27 %. De même, la quantité d'urée adsorbée est significativement plus élevée pour CPS, atteignant environ 702 mg/g contre seulement 81 mg/g pour PS. Cette augmentation rapide peut être attribuée à la présence d'un grand nombre de sites vacants

disponibles pour l'adsorption des molécules, offrant ainsi une interaction plus efficace entre l'adsorbant et l'adsorbat (Mohammed et al., 2020).

Par la suite, la vitesse du processus d'adsorption ralentit progressivement pour atteindre un palier de saturation, caractérisé par une quantité adsorbée constante à l'équilibre de 134 mg/g pour PS et 752 mg/g pour CPS. Les rendements d'élimination à l'équilibre sont respectivement de 45 % pour PS et de 88 % pour CPS. Après cette phase d'équilibre, une légère augmentation est observée pour CPS, avec un rendement atteignant 90 % et une capacité d'adsorption avoisinant 778 mg/g. Ce ralentissement après optimisation est lié à un phénomène de diffusion moléculaire bien connu en chimie des surfaces, où la limitation des sites actifs disponibles entraîne une diminution de la vitesse du processus d'adsorption (Weerakoon et al., 2023).

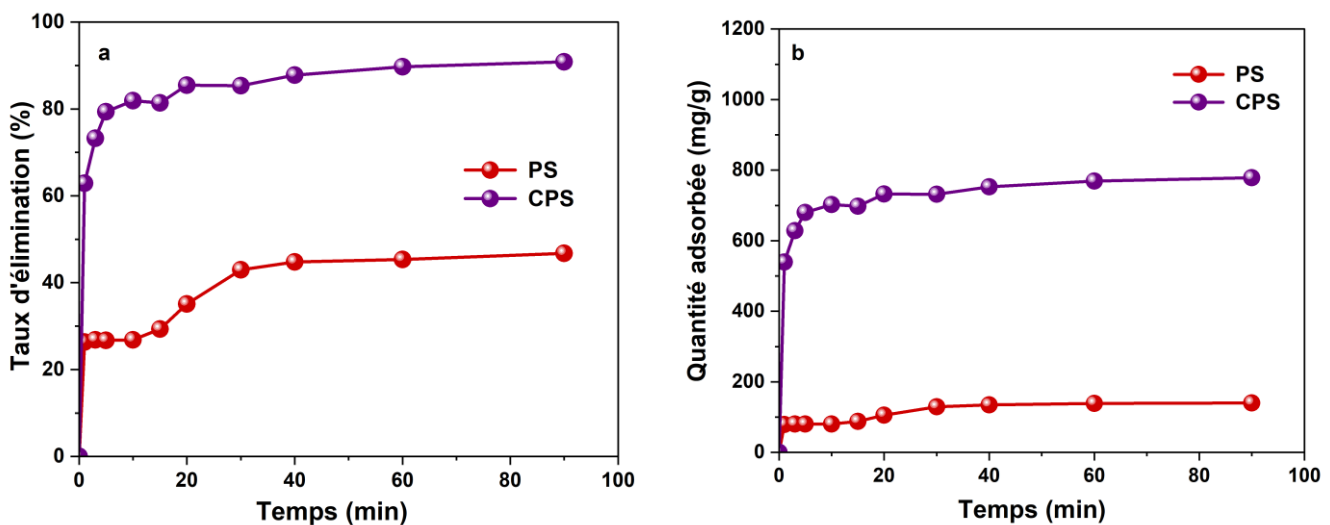


Figure VI.8 : Effet du temps de traitement sur l'élimination de l'urée par PS et CPS.

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $[PS] = 4 \text{ g/L}$; $[CPS] = 1,4 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,00$;

Temps de contact = 90 min ; $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

Un temps de traitement de 60 minutes a été choisi pour les essais d'adsorption suivants afin de garantir une adsorption optimale, en assurant l'atteinte de l'équilibre et maximisant l'efficacité du processus.

Les résultats présentés dans la **figure VI.9** mettent en évidence que CPS présente un rendement d'élimination nettement supérieur à celui de PS, quelle que soit la concentration initiale de l'urée. En effet, l'augmentation de cette concentration améliore à la fois le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption. Pour une concentration de 0,8 g/L, les rendements

atteignent respectivement 28 % et 60 %, avec des capacités d'adsorption de 57 mg/g et 343 mg/g pour PS et CPS. Lorsque la concentration passe à 1,4 g/L, ces valeurs augmentent à 54 % et 92 %, avec des capacités d'adsorption de 188 mg/g et 1097 mg/g.

Cependant, à la concentration maximale de 1,6 g/L, le rendement de PS diminue à 38 %, avec une capacité d'adsorption réduite à 157 mg/g, tandis que le CPS maintient une efficacité élevée, atteignant un rendement de 96 % et une capacité d'adsorption de 1097 mg/g. Cette différence peut être attribuée à la saturation rapide des sites adsorbants disponibles sur PS, alors que CPS, grâce à son revêtement avec ZnO, conserve une forte capacité d'adsorption et un rendement stable même à forte concentration.

Par ailleurs, [Zhang et al. \(2022\)](#) ont également montré que de faibles concentrations d'urée augmentent la résistance au transfert de masse entre l'urée et l'adsorbant, ce qui entrave la réaction d'adsorption ([X. Zhang, Yang, Hao Ngo, Guo, Long, et al., 2022](#)). Ce phénomène pourrait expliquer pourquoi, à faible concentration, le rendement d'adsorption reste modéré, tandis qu'à concentration plus élevée, le processus est favorisé jusqu'à un certain seuil où la saturation des sites actifs limite l'efficacité ([Mohammed & Kareem, 2019; X. Zhang, Yang, Hao Ngo, Guo, Long, et al., 2022](#)).

Par ailleurs, des phénomènes similaires ont également été observés lors de l'adsorption d'autres polluants, tels que la tétracycline, sur le CPS ([Mohammed & Kareem, 2019](#)). Cette tendance confirme que l'augmentation de la concentration initiale du polluant favorise une amélioration du rendement d'élimination, jusqu'à une limite où la saturation des sites actifs réduit l'efficacité du processus.

Ces résultats confirment que le revêtement avec ZnO appliqué sur la coquille de pistache améliore considérablement ses propriétés adsorbantes, en augmentant ainsi son efficacité d'élimination de l'urée et sa capacité de rétention. De plus, l'effet catalytique du revêtement pourrait jouer un rôle clé dans l'amélioration des performances d'adsorption, en favorisant l'interaction des molécules adsorbées avec la surface modifiée ([Mohammed & Kareem, 2019](#)).

Sur la base des résultats obtenus, une concentration initiale d'urée de 1,2 g/L et un temps de contact de 60 minutes ont été choisis pour les expériences ultérieures.

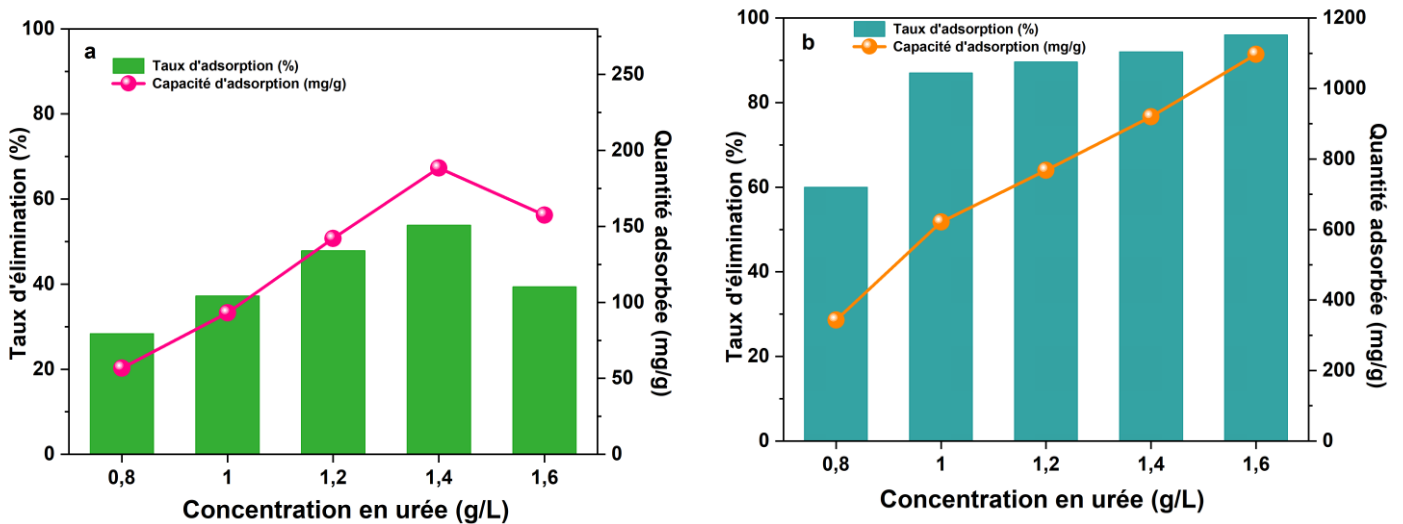


Figure VI.9 : Effet de la concentration initiale de l'urée sur son élimination par :

a) PS et b) CPS.

Conditions opératoires : [PS] = 4 g/L ; [CPS] = 1,4 g/L ; $pH_0 = 6,00$;

Temps de contact = 90 min ; $T^\circ = 20^\circ C$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

VI.3.3 Effet du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution influence directement le processus d'adsorption en modifiant la charge de l'adsorbant, l'ionisation des molécules en solution et la dissociation des groupes fonctionnels, impactant ainsi l'efficacité de l'interaction entre l'adsorbant et les polluants (Khelaifia et al., 2016).

L'effet de la variation du pH sur l'élimination de l'urée par PS et CPS a été étudié pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10, en maintenant une concentration initiale de l'urée de 1,2 g/L et une température constante de $20^\circ C$. Les résultats, présentés dans la figure VI.10, montrent une forte dépendance du processus d'adsorption au pH, avec une tendance générale à la diminution de l'efficacité d'élimination lorsque le pH augmente.

Pour le PS, l'adsorption de l'urée est maximale à pH 2, atteignant 79 % avec une capacité de rétention de 240 mg/g. Toutefois, cette efficacité diminue progressivement pour atteindre seulement 25 % à pH 10, avec une capacité réduite à 74 mg/g. Ce comportement est principalement attribué aux changements de charge de surface du matériau et au degré d'ionisation de l'urée en fonction du pH. En milieu acide, la surface protonée favorise les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène avec l'urée, ce qui renforce l'adsorption.

À pH élevé, la surface devient négativement chargée et l'urée plus ionisée, entraînant une répulsion électrostatique qui diminue l'efficacité du processus.

En revanche, le CPS montre une performance nettement supérieure à celle du PS. À pH 2, l'élimination de l'urée atteint 97 % avec une capacité d'adsorption de 835 mg/g, et bien que l'efficacité diminue à pH 10, elle reste relativement élevée, atteignant encore 81 % avec 694 mg/g de quantité adsorbée. Cette stabilité accrue suggère que le revêtement par ZnO appliqué à la coquille de pistache améliore les propriétés de surface du matériau et renforce ses interactions avec l'urée.

Les résultats de la **figure VI.10** confirment que ces variations peuvent être expliquées par les interactions électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules d'urée, particulièrement à faible pH où la charge positive du matériau favorise l'attraction des molécules ([Huang et al., 2024](#)). Par ailleurs, des phénomènes tels que la complexation ou l'échange d'ions pourraient également intervenir dans le mécanisme d'adsorption ([Huang et al., 2024](#); [Y. Zhang et al., 2025](#)). Étant donné que le point de charge zéro (pH_{pzc}) est le même pour les deux matériaux (6,91), la différence de performance ne vient pas d'une variation de charge intrinsèque entre PS et CPS, mais plutôt de l'impact du revêtement de ZnO sur la nature des groupes fonctionnels disponibles et la structure de surface. Le traitement appliqué à CPS pourrait favoriser une meilleure accessibilité des sites actifs et renforcer les interactions chimiques ou électrostatiques avec l'urée.

Bien que le pH de 2 offre le meilleur rendement et une grande efficacité du traitement, le choix s'est porté sur un pH naturel afin d'éviter l'ajout de produits chimiques lors du traitement et de faciliter les manipulations industrielles à l'avenir.

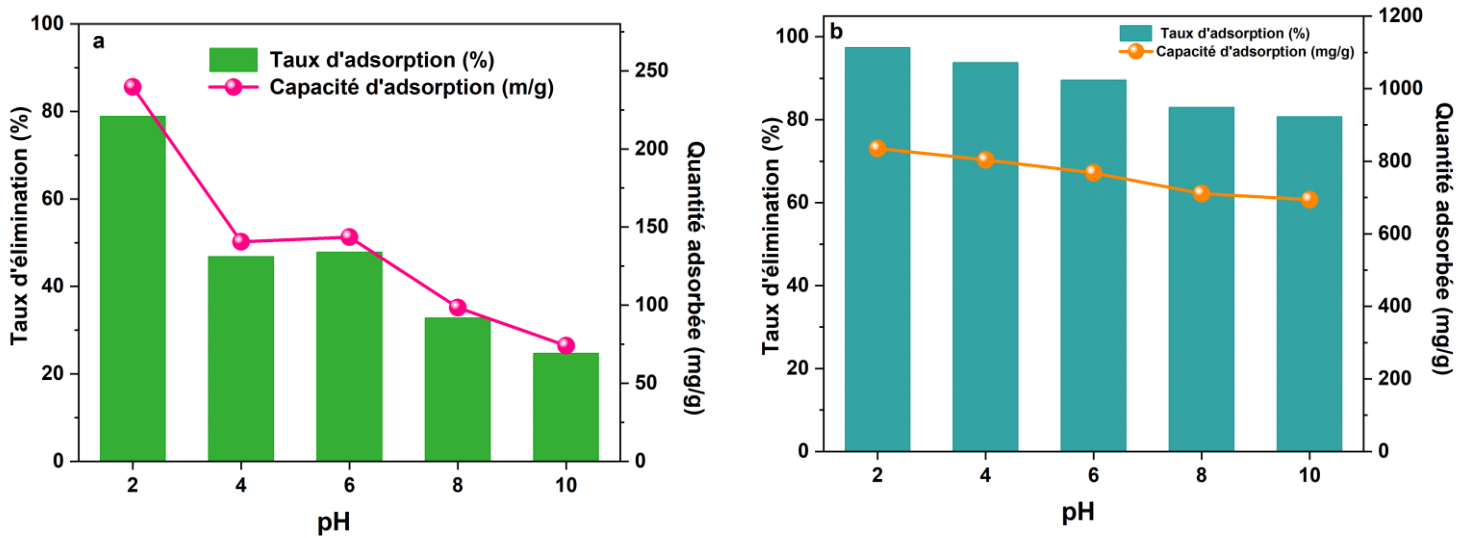


Figure VI.10 : Effet du pH sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS.

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $[PS] = 4 \text{ g/L}$; $[CPS] = 1,4 \text{ g/L}$;

Temps de contact = 60 min ; $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

VI.3.4 Effet de la température

La température est un paramètre clé influençant le processus d'adsorption, car elle modifie les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle agit principalement de deux manières ([Karaoğlu et al., 2010](#)) : d'une part, elle accélère la diffusion des molécules d'adsorbat en réduisant la viscosité de la solution, facilitant ainsi leur transport à travers la couche limite externe et dans les pores de l'adsorbant ; d'autre part, elle accroît la solubilité de l'adsorbat, influençant directement la quantité adsorbée à l'équilibre. Ainsi, l'optimisation de la température est essentielle pour maximiser l'efficacité du processus.

L'effet de la température sur l'adsorption de l'urée par PS et CPS a été étudié dans une plage de températures comprise entre 10 et 50°C. Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment : une concentration initiale de l'urée de 1,2 g/L, une dose de PS de 4 g/L et de CPS de 1.4 g/L, un temps de contact fixé à 60 minutes et un pH maintenu libre à 6,0.

D'après les résultats présentés dans la **figure VI.11**, l'élévation de la température influence l'adsorption de l'urée sur PS et CPS. Pour PS (**figure VI.11-a**), une augmentation de la température de 10 à 50°C entraîne une hausse du taux d'élimination, qui passe de 44 % à 72 %, ainsi que des capacités d'adsorption qui progresse de 133 mg/g à 217 mg/g. Ce comportement

peut être attribué à l'accélération de la diffusion des molécules d'urée et à une meilleure accessibilité des sites actifs à des températures modérées.

En revanche, le CPS (**figure VI.11-b**) montre une capacité d'adsorption nettement supérieure, avec un taux d'élimination élevé sur l'ensemble de la plage de température testé. À 10°C, la rétention atteint 849 mg/g et 99 %, avant une légère diminution à 50°C, où elle reste stable à 790 mg/g et 92 %. Cette stabilité accrue suggère que le revêtement améliore les propriétés de surface du matériau et optimise les mécanismes d'interaction avec l'urée, réduisant ainsi l'impact de variations thermiques (**Mohammed & Kareem, 2019**).

Sur la base des données obtenues, bien que la température de 50°C pour PS et de 10°C pour CPS offre la meilleure capacité d'adsorption, afin d'éviter des ajustements thermiques complexes et de travailler dans des conditions proches de celles réelles, nous avons choisi de poursuivre les essais expérimentaux à une température ambiante de 20°C. Par ailleurs, les tendances observées suggèrent que l'adsorption sur PS pourrait être de nature endothermique, tandis que celle sur CPS semble exothermique, ce qui sera confirmé par l'étude thermodynamique présentée dans la section suivante.

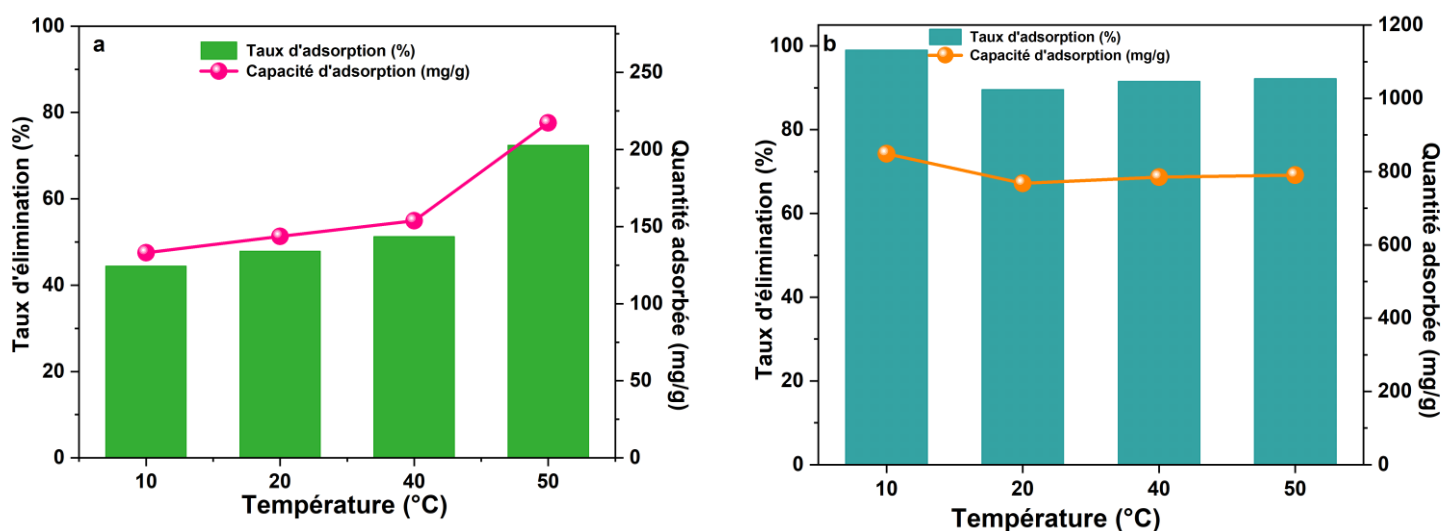


Figure VI.11 : Effet de la température sur l'élimination de l'urée par : a) PS et b) CPS.

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $[PS] = 4 \text{ g/L}$; $[CPS] = 1,4 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,00$;

Temps de contact = 60 min ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

VI.3.5 Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être décrite à l'aide de plusieurs formalismes développés dans la littérature. Dans cette étude, six modèles cinétiques ont été utilisés pour analyser les données expérimentales : le modèle de pseudo-premier ordre, (Eq. III.1) le modèle de pseudo-second ordre (Eq. III.2), le modèle d'Elovich (Eq. III.3), le modèle de diffusion intraparticulaire (Eq. III.5), ainsi que les modèles de Bangham (Eq. III.6) et de Boyd (Eq. III.17). L'ajustement des données aux équations correspondantes a été réalisé par régression linéaire afin d'évaluer la validité de chaque modèle et d'identifier les mécanismes prédominants du processus d'adsorption. La précision de cet ajustement a été quantifiée à l'aide des coefficients de corrélation R^2 , permettant d'apprécier le degré de concordance entre les résultats expérimentaux et les prédictions des modèles.

L'étude a été conduite sous des conditions expérimentales optimisées, incluant une concentration initiale d'urée de 1,2 g/L, une dose d'adsorbant de 4 g/L pour le PS et de 1,4 g/L pour le CPS, un pH libre fixé à 6,0, et une température ambiante de 20°C. Les essais cinétiques ont été réalisés avec des temps de contact variant de 1 à 90 minutes, permettant ainsi d'examiner l'évolution du phénomène d'adsorption au fil du temps.

Les résultats obtenus à partir du modèle de pseudo-premier ordre (**figure VI.12-a**) pour l'adsorption de l'urée sur PS et CPS indiquent que ce modèle ne décrit pas de manière optimale le comportement cinétique du système étudié. En effet, bien que les coefficients de corrélation R^2 soient relativement élevés (0,9345 pour PS et 0,9351 pour CPS), ils restent insuffisants pour garantir un ajustement précis du modèle aux données expérimentales. Par ailleurs, les valeurs de q_e prédites (94,7 mg/g pour PS et 160 mg/g pour CPS) diffèrent des valeurs expérimentales, renforçant ainsi l'idée que ce modèle ne capture pas complètement la dynamique du processus d'adsorption.

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre (**figure VI.12-b**) s'est révélé être le plus adapté pour décrire l'adsorption de l'urée sur PS et CPS. En effet, les coefficients de corrélation R^2 obtenus (0,990 pour PS et 0,999 pour CPS) indiquent une très forte concordance entre les données expérimentales et le modèle théorique. De plus, les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre (q_e) déterminées théoriquement (148,4 mg/g pour PS et 781,3 mg/g pour CPS) sont très proches des valeurs expérimentales, confirmant ainsi la robustesse du modèle de pseudo-second ordre pour l'étude de ce système d'adsorption. Ces résultats suggèrent que l'adsorption est principalement gouvernée par des interactions chimiques entre l'urée et les sites actifs des

adsorbants, plutôt que par des processus purement physiques de diffusion. Le modèle du pseudo-seconde-ordre décrit un processus d'adsorption où la fixation des molécules sur la surface solide progresse jusqu'à saturation, avec la chimisorption comme étape déterminante. À l'inverse, le modèle du pseudo-premier ordre ne reste valide que durant les premières minutes du phénomène (Daneshvar et al., 2017).

Le modèle d'Elovich est largement utilisé pour caractériser l'adsorption chimique des molécules d'adsorbat sur les surfaces solides d'adsorbants présentant une forte hétérogénéité. Les résultats, présentés dans la **figure VI.12-c** et le **tableau VI.1**, montrent que, bien que le coefficient de détermination R^2 du CPS soit élevé (0,942), traduisant un ajustement global satisfaisant au modèle, les valeurs calculées de q (613,6 mg/g pour PS et $4,68 \cdot 10^6$ mg/g pour CPS) restent fortement éloignées des données expérimentales. Cela indique que, malgré une bonne corrélation statistique, ce modèle ne parvient pas à représenter fidèlement la dynamique réelle de l'adsorption de l'urée sur CPS.

L'étude du modèle de diffusion intraparticulaire révèle des différences nettes entre PS et CPS. Pour CPS, les constantes de diffusion sont élevées au premier stade ($k_{id1}=114,67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$, $R^2=0,998$) puis diminuent progressivement ($k_{id2}=22,26$, $R^2=0,772$; $k_{id3}=11,21$, $R^2=0,953$), traduisant une forte contribution initiale de la diffusion intraparticulaire suivie d'un ralentissement vers l'équilibre. Les intercepts croissants ($425,91 \rightarrow 676,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) indiquent une résistance accrue de la couche limite et confirment l'implication des interactions de surface avec le ZnO. En revanche, pour PS, les constantes de diffusion sont faibles et souvent non significatives ($k_{id1}=1,06$, $R^2=0,793$; $k_{id2}=18,64$, $R^2=0,927$; $k_{id3}=2,72$, $R^2=0,926$), ce qui suggère que l'adsorption est peu contrôlée par la diffusion interne. Les intercepts plus faibles ($78,17 \rightarrow 115,91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) indiquent une faible résistance de la couche limite. Globalement, ces résultats démontrent que l'incorporation de ZnO renforce la diffusion intraparticulaire et l'efficacité d'adsorption, contrairement au matériau brut où les mécanismes externes dominent.

Les modèles de Bangham et de Boyd ont apporté des éclairages complémentaires sur les mécanismes cinétiques (Hossain et al., 2024). D'après le modèle de Bangham, un excellent ajustement est obtenu pour CPS ($R^2 = 0,97805$), ce qui met en évidence une cinétique largement influencée par la diffusion à travers les pores internes. Les constantes associées à ce modèle, déterminées par régression linéaire, sont $K_B=0,5077$ et $\alpha=0,2477$, ce qui suggère une diffusion modérément sensible au temps et probablement favorisée par la présence du revêtement ZnO. En revanche, pour PS, l'ajustement est plus faible ($R^2 = 0,78725$) et les constantes obtenues

sont $K_B=0,1082$ et $\alpha =0,1993$, indiquant une diffusion lente et peu influencée par le facteur temps. Cette faible valeur de α traduit une cinétique restreinte par d'autres phénomènes que la simple diffusion interne, tels que la structure du matériau ou des interactions de surface.

Enfin, le modèle de Boyd a permis d'approfondir l'identification des mécanismes limitant la cinétique d'adsorption. Bien que les courbes B_t en fonction du temps affichent une bonne linéarité pour les deux adsorbants, elles ne passent pas par l'origine. Cette observation suggère que la diffusion intraparticulaire ne constitue pas l'unique étape cinétiquement limitante : une résistance additionnelle, probablement liée à la diffusion à travers le film externe entourant les particules, semble intervenir (Hossain et al., 2024). Malgré cela, les coefficients de corrélation obtenus ($R^2 = 0,94626$ pour PS et $0,90886$ pour CPS) confirment la validité du modèle pour décrire le comportement global du système. Les constantes cinétiques K_{Boyd} , déduites des pentes de régression, sont de $0,07939 \text{ min}^{-1}$ pour PS et $0,08022 \text{ min}^{-1}$ pour CPS. Leur proximité révèle que la vitesse globale d'adsorption est comparable entre les deux adsorbants, bien que la nature du contrôle diffusif diffère.

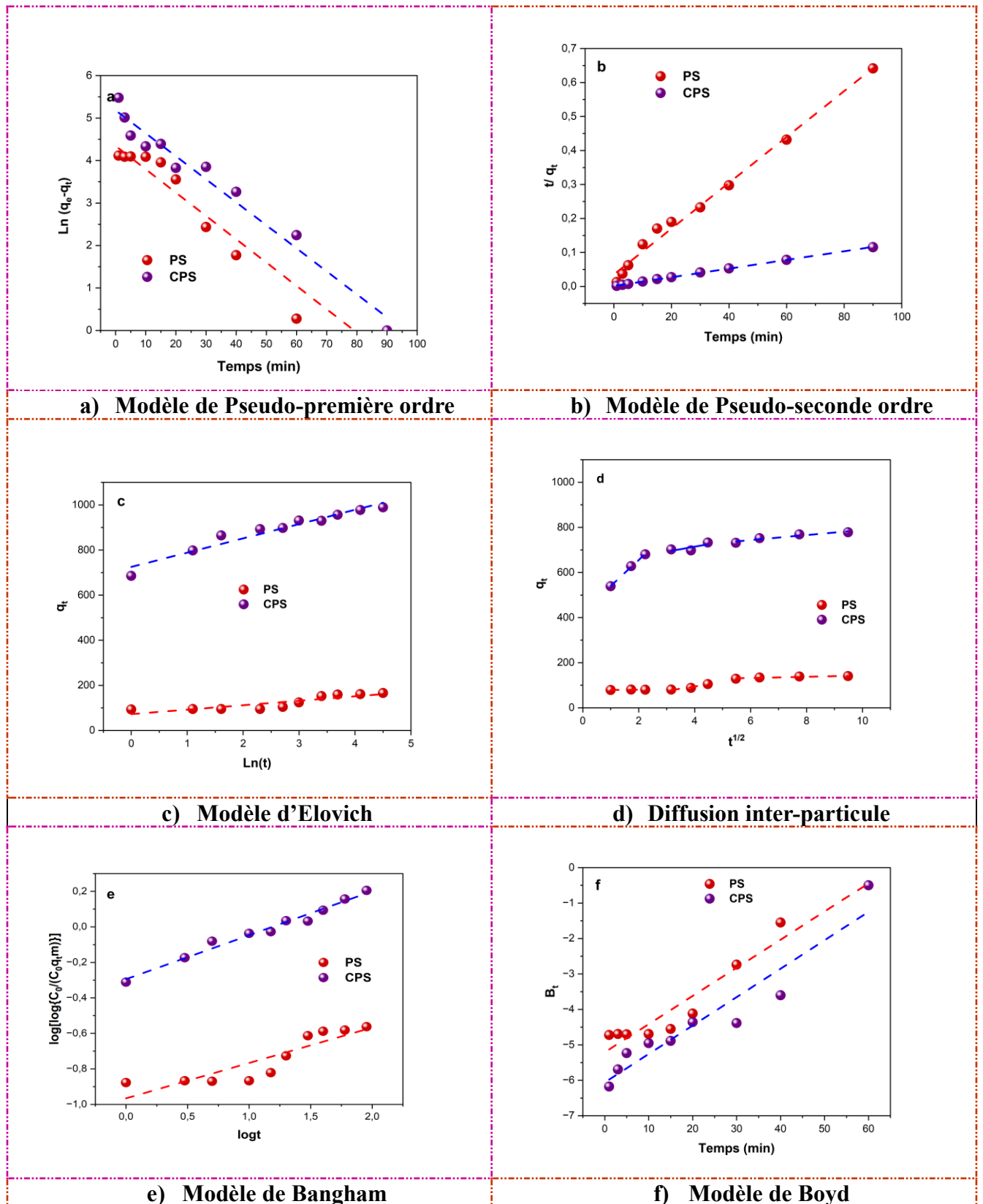


Figure VI.12 : Étude cinétique de l'adsorption de l'urée sur PS et CPS.

Tableau VI.3 : Paramètres dérivés des modèles cinétiques.

Modèle cinétique	Paramètres	Valeurs	
		PS	CPS
Pseudo-premier ordre (a)	q_e mg/g	94,7	160
	k_1 min ⁻¹	0,0683	0,0472
	R^2	0,9345	0,9351
Pseudo-seconde-ordre (b)	q_e mg/g	148,4	781,3
	k_2 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	1,27 10⁻³	1,08 10⁻³
	R^2	0,9904	0,9996
Elovich (c)	α mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	613,6	4,68 10 ⁶
	β mg.g ⁻¹ min ^{-0.5}	0,0590	0,0201
	R^2	0,7772	0,942
Diffusion intraparticule (d)	1 ^{ère} étape		
	C mg.g ⁻¹	78,17	425,91
	$k_{int,1}$ mg.g ⁻¹ min ^{-0.5}	1,06	114,67
	R^2	0,79303	0,9982
	2 ^{ème} étape		
	C mg.g ⁻¹	19,83	625,43
	$k_{int,2}$ mg.g ⁻¹ min ^{-0.5}	18,64	22,26
	R^2	0,92673	0,77214
	3 ^{ème} étape		
C mg.g ⁻¹	115,91	676,45	
$k_{int,3}$ mg.g ⁻¹ min ^{-0.5}	2,72	11,21	
R^2	0,92612	0,95274	
Bangham (e)	R^2	0,78725	0,97805
	K_B	0,1082	0,5077
	α	0,19934	0,24773
Boyd (f)	R^2	0,94626	0,90886
	K_{Boyd} min ⁻¹	0,07939	0,0802

VI.3.6 Etude des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été étudiée afin de décrire la distribution de l'urée à l'interface adsorbant–liquide. Les données expérimentales ont été simulées à l'aide des modèles linéaires de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich (Cherifi et al., 2022). La figure VI.13 illustre les isothermes d'adsorption de l'urée sur PS et CPS, tandis que les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau VI.4.

L'équation linéaire de Langmuir (**figure VI.13-a**) offre un ajustement plus satisfaisant aux isothermes d'adsorption de l'urée sur les deux adsorbants, avec des coefficients de corrélation de $R^2 = 0,936$ pour PS et $R^2 = 0,982$ pour CPS, suggérant une adsorption en monocouche sur une surface homogène. La capacité maximale d'adsorption obtenue pour PS ($q_m = 684,9$ mg/g) reste modérée comparée à celle du CPS ($q_m = 1080$ mg/g), traduisant une amélioration significative de la surface active et de l'affinité des sites adsorbants après revêtement au ZnO.

Bien que le modèle linéaire de Freundlich (**figure VI.13-b**) présente un bon ajustement statistique pour les deux matériaux ($R^2 = 0,85$ pour PS et $R^2 = 0,96$ pour CPS), les valeurs de la constante q_m s'écartent sensiblement des capacités d'adsorption expérimentales observées. Cela suggère que, malgré sa pertinence pour décrire l'hétérogénéité de la surface et l'intensité favorable de l'adsorption (via le paramètre $1/n$), ce modèle ne permet pas une estimation fiable de la capacité absolue d'adsorption. Il reste néanmoins utile pour interpréter la distribution des sites actifs et la nature non-uniforme des interactions adsorbant–adsorbat.

Le modèle linéaire de Temkin (**figure VI.13-c**), également pertinent pour CPS ($R^2 = 0,97564$), met en évidence une interaction adsorbant–adsorbat plus énergétique ($BT = 278,76$ J/mol) que celle observée pour PS ($BT = 95,33$ J/mol), traduisant une adsorption plus spécifique et thermodynamiquement favorable.

Le modèle linéaire de Dubinin–Radushkevich (**figure VI.13-d**) permet d'approfondir la compréhension du mécanisme d'adsorption de l'urée sur les deux matériaux. Pour PS, l'ajustement est statistiquement acceptable ($R^2 = 0,9902$), avec une capacité maximale d'adsorption de $q_{max} = 276$ mg/g et une énergie moyenne $E = 2,68$ kJ/mol < 8 kJ/mol, inférieure à 8 kJ/mol, indiquant un processus d'adsorption physique, probablement dominé par des interactions de type van der Waals. En revanche, le matériau modifié (CPS) présente un ajustement nettement supérieur ($R^2 = 0,980$), accompagné d'une capacité maximale élevée ($q_{max} = 749$) et d'une énergie d'adsorption légèrement plus importante ($E = 43,3$ kJ/mol), traduisant une interaction de nature chimique. Ces résultats confirment que le revêtement au ZnO améliore non seulement la structure microporeuse et la disponibilité des sites actifs, mais aussi l'efficacité énergétique du processus, rendant CPS plus performant pour l'élimination de l'urée par rapport au matériau brut (PS).

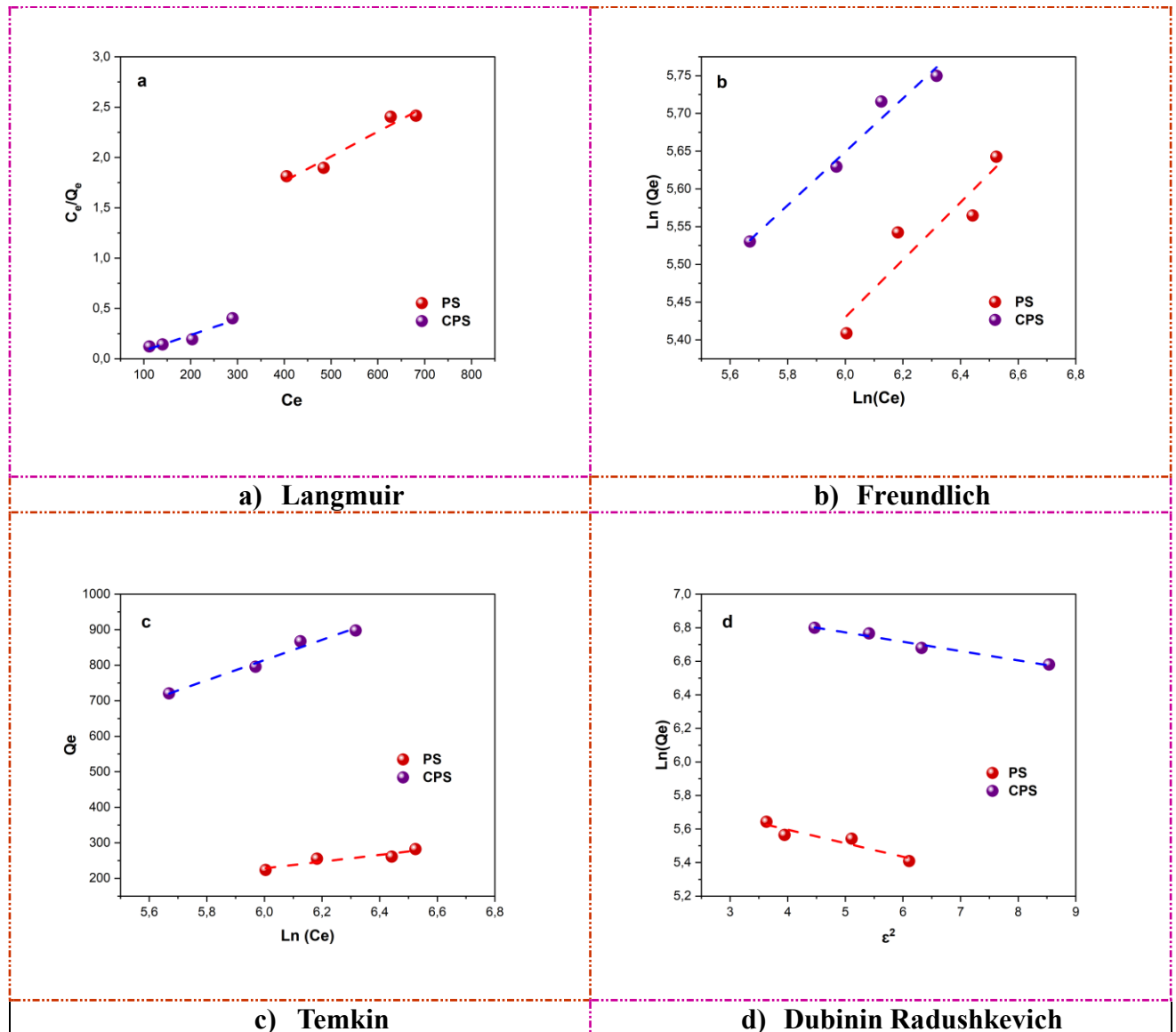


Figure VI.13: Modèles isothermes pour l'adsorption de l'urée sur PS et CPS.

Tableau VI.4 : Paramètres dérivés des modèles isothermes.

Modèle isothermes	Paramètres	Valeurs	
		PS	CPS
Langmuir	q_{max} (mg/g)	684,9	1080
	K_L (L/mg)	0,0937	0,056
	R²	0,936	0,982
Freundlich	q _m (mg/g)	47,1	331,52
	1/n	0,50	0,458
	R ²	0,847	0,967
Temkin	A _T (L/g)	0,0272	0,0434
	B _T (J/mol)	95,33	284,76
	R ²	0,875	0,97564
Dubinin–Radushkevich	q_{max}	276	749
	K (mol².kJ²)	0,0693	0,0023
	E (kJ/mol)	2,68	43,3
	R²	0,9902	0,980

VI.3.7 Étude thermodynamique

La faisabilité du processus d'adsorption a été évaluée à travers l'analyse des paramètres thermodynamiques, notamment l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) (Hachani et al., 2017). La valeur de ΔG° a été déterminée à partir de l'équation de Van't Hoff (équations III.16–17), représentée sur la **figure VI.14**, tandis que ΔH° et ΔS° ont été extraites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. Cette étude thermodynamique vise à caractériser la nature du mécanisme d'adsorption et à mieux comprendre l'influence de la température sur l'efficacité du processus. À cet effet, des essais ont été réalisés en utilisant une concentration de 1,2 g/L d'urée dans une plage de température de 10 à 50 °C pour les matériaux PS et CPS. Les données des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau VI.5.

Pour le PS, la valeur positive de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = +18,85$ kJ/mol) indique un processus endothermique, suggérant que l'adsorption est favorisée par l'élévation de la température. Ce comportement est typique d'un mécanisme d'adsorption physique, caractérisé par des interactions faibles de type van der Waals ou hydrophobes. L'entropie positive ($\Delta S^\circ = +0,052$ kJ/mol.K) traduit une augmentation du désordre à l'interface solide-solution,

probablement liée à la désorption de molécules d'eau et à la réorganisation des molécules d'urée sur la surface adsorbante. Bien que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) reste positive à toutes les températures étudiées, sa diminution progressive (de 4,07 à 1,97 kJ/mol entre 283 K et 323 K) indique que le processus devient thermodynamiquement plus favorable avec l'élévation de la température, sans toutefois atteindre la spontanéité dans les conditions standards.

En revanche, le CPS présente des valeurs négatives pour l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = -44,9$ kJ/mol) et pour l'entropie ($\Delta S^\circ = -0,124$ kJ/mol·K), ce qui suggère un processus exothermique accompagné d'une diminution du désordre à l'interface solide-solution. Ce profil thermodynamique est typique d'une adsorption spontanée, probablement de nature physique renforcée par des interactions spécifiques (électrostatiques ou de liaisons hydrogène) entre les groupes fonctionnels de la surface modifiée et les molécules d'urée. L'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative à toutes les températures étudiées (de $-9,8$ à $-4,9$ kJ/mol), indiquant que le processus est spontané dans les conditions standards. Toutefois, la tendance à la hausse de ΔG° avec l'élévation de la température suggère une légère réduction de la spontanéité, ce qui est cohérent avec un mécanisme exothermique moins favorable à haute température.

La comparaison des deux matériaux montre que la diminution progressive de ΔG° avec l'augmentation de la température reflète une affinité thermodynamique favorable dans les deux cas, mais plus marquée pour le CPS. Cela met en évidence l'effet bénéfique de la modification par les nanoparticules de ZnO sur la capacité d'adsorption. Ces résultats confirment que la fonctionnalisation des biosorbants améliore non seulement la performance d'adsorption, mais modifie également les mécanismes thermodynamiques sous-jacents, en favorisant une adsorption plus spontanée, plus structurée et énergétiquement favorable.

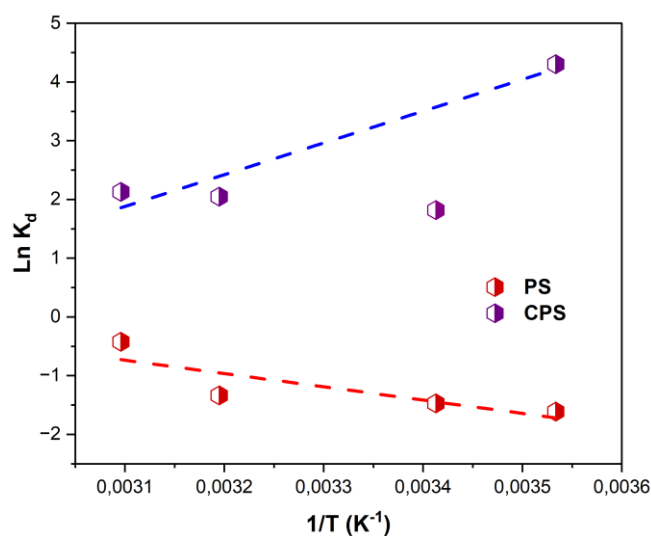


Figure VI.14 : Étude thermodynamique de l'adsorption de l'urée sur PS et CPS.

Tableau VI.5 : Paramètres dérivés de l'étude thermodynamique.

T (°K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
PS			
283	18,85	0,052	4,07
293			3,54
313			2,49
323			1,97
CPS			
283	-44,9	-0,124	-9,8
293			-8,6
313			-6,1
323			-4,9

VI.4 Elimination de l'urée sur les adsorbants PS et CPS d'un effluent réel

Afin d'évaluer l'efficacité des matériaux PS et CPS dans l'élimination de l'urée à partir d'un effluent hospitalier réel issu d'un service d'hémodialyse, des essais ont été menés en conditions expérimentales avec des doses respectives de 4 g/L pour le PS et de 1,4 g/L pour le CPS, sur une durée de traitement de 60 minutes. Les résultats présentés dans la **figure VI.15** révèlent une performance d'élimination de l'urée notable vis-à-vis les deux adsorbants, en atteignant des

taux d'élimination de 57 % pour le PS et de 96 % pour le CPS. Les capacités d'adsorption correspondantes sont de 185 mg/g et de 854 mg/g pour le PS et le CPS respectivement.

Les résultats obtenus confirment le fort potentiel des coquilles de pistaches en tant que bons adsorbants, en soulignant ainsi l'impact positif du revêtement du matériau brut par les nanoparticules de ZnO sur les propriétés adsorbantes. La performance accrue du CPS peut être attribuée à l'augmentation de la surface spécifique, à la présence de sites actifs supplémentaires, et à une meilleure affinité chimique entre les groupes fonctionnels du ZnO et les molécules d'urée. De plus, la faible dose optimale requise pour le CPS comparativement au PS, combinée à sa capacité d'adsorption élevée, suggère une meilleure efficacité massique et une optimisation du rapport coût-performance.

Ceci illustre l'importance de la fonctionnalisation de surface dans le développement des adsorbant avancés pour le traitement des effluents complexes.

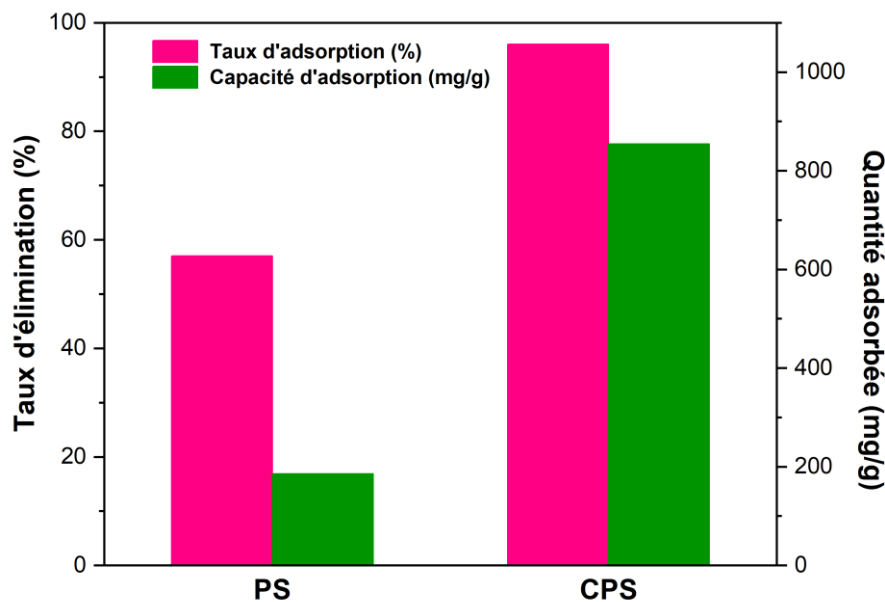


Figure VI.15 : Elimination de l'urée d'un effluent réel « dialysat ».

Conditions opératoires : $[Urée]_0 = 1,3 \text{ g/L}$; $[PS] = 4 \text{ g/L}$; $[CPS] = 1,4 \text{ g/L}$; Temps de contact = 60min ; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

VI.5 Caractérisation physico-chimique des matériaux « PS et CPS » après l'adsorption de l'urée

Afin d'approfondir la compréhension du système adsorbat–adsorbant, d'identifier d'éventuelles modifications structurales et d'examiner les altérations morphologiques du solide, les résultats expérimentaux ont été confrontés à une caractérisation physico-chimique des adsorbants PS et CPS. À cet effet, les échantillons de PS et CPS, récupérés après adsorption de l'urée, ont été soumis à des analyses par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ainsi que par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie dispersive en énergie (MEB/EDS).

VI.4.1 La diffraction de rayon X (DRX)

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des deux matériaux PS et CPS avant et après adsorption de l'urée révèle des modifications structurales contrastées. Comme il est illustré dans la **figure IV.16**, dans le PS (**Figure IV.16-a**), les phases cristallines identifiées avant adsorption incluent la cristobalite (SiO_2), la periclase (MgO) et la zincite (ZnO). Après adsorption, une légère augmentation de l'intensité des pics est observée, sans apparition de nouvelles phases, ce qui peut être attribué à une meilleure dispersion des particules ou à des interactions de surface entre les molécules d'urée et les sites actifs de la matrice de coque de pistache.

En revanche, le CPS (**Figure IV.16-b**) présente une structure plus complexe, avec des phases supplémentaires telles que l'oxyde de zinc (ZnO). Après adsorption, une diminution de l'intensité des pics associés aux oxydes métalliques est observée, sans déplacement significatif des positions de diffraction, indiquant que la structure cristalline globale est préservée. Cette atténuation peut être due à un recouvrement partiel des cristallites par les molécules adsorbées ou à des interactions de surface entre l'urée et les sites actifs du ZnO .

Aucune nouvelle phase cristalline n'est formée au cours du processus d'adsorption, ce qui confirme que la structure de base des matériaux reste stable.

La taille moyenne des cristallites du CPS a été estimée à partir du pic de diffraction (101) situé autour de $2\theta \approx 36,25^\circ$ en utilisant l'équation de Scherrer. Les calculs, basés sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) obtenue par ajustement gaussien, donnent une taille moyenne d'environ 44,8 nm avant adsorption et 43,9 nm après adsorption. Cette légère diminution peut être attribuée aux interactions de surface entre les molécules adsorbées et les sites actifs du ZnO . Néanmoins,

la faible variation observée indique que la structure cristalline du CPS demeure globalement stable et que l'adsorption se produit principalement à la surface du matériau, sans modification significative du réseau cristallin.

Ces différences mettent en évidence des mécanismes d'interaction distincts entre l'urée et les deux matériaux, soulignant l'impact du revêtement par ZnO sur la réactivité du support et sur l'efficacité globale du processus d'adsorption.

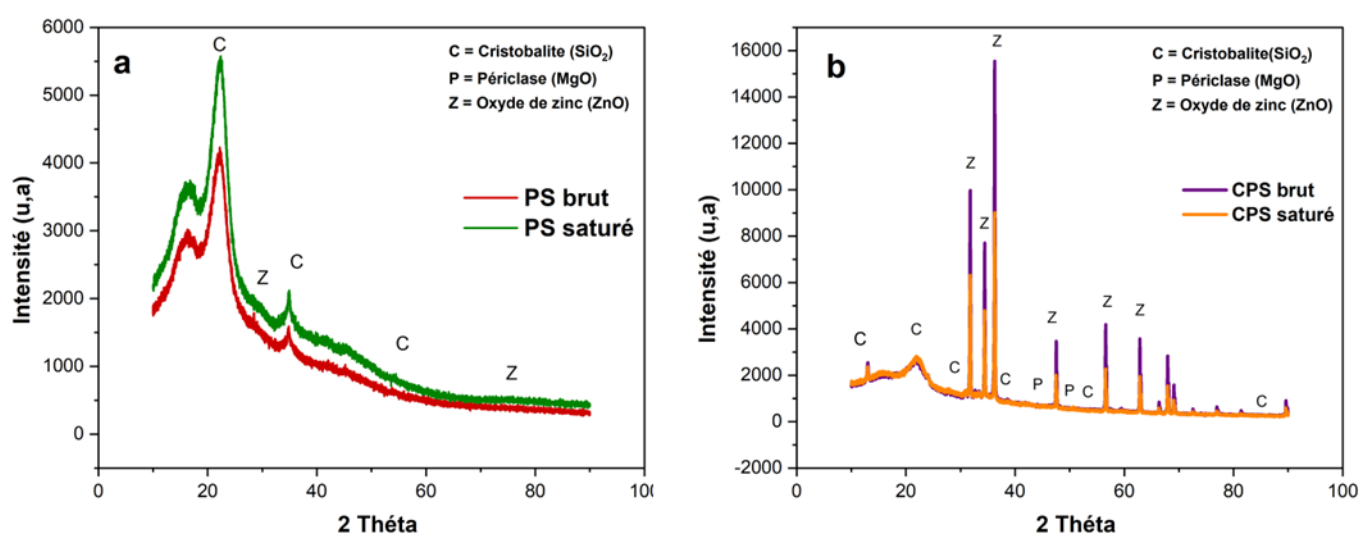


Figure VI.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X de (a) PS et (b) CPS avant et après adsorption de l'urée.

VI.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) réalisée sur le PS et le CPS dans la gamme de 500 à 4000 cm^{-1} (**figure VI.17**) met en évidence la présence et l'évolution des groupes fonctionnels de surface impliqués dans le mécanisme d'adsorption de l'urée. Les spectres révèlent des modifications significatives après adsorption, traduisant des interactions chimiques spécifiques entre l'urée et les matériaux adsorbants. Pour le PS, une intensification des bandes caractéristiques des vibrations O–H (vers 3400 cm^{-1}) et C=O (autour de 1650 cm^{-1}) suggère une implication accrue des fonctions hydroxyles et carbonyles dans la rétention de l'urée. En parallèle, le CPS présente des altérations notables dans les régions associées aux liaisons Zn–O (généralement observées entre 500 et 700 cm^{-1}), indiquant une interaction directe entre l'urée et les sites métalliques actifs. Ces évolutions spectrales traduisent

une modification de la structure chimique des matériaux suite à l'adsorption, confirmant l'efficacité du PS et du CPS dans la capture de l'urée.

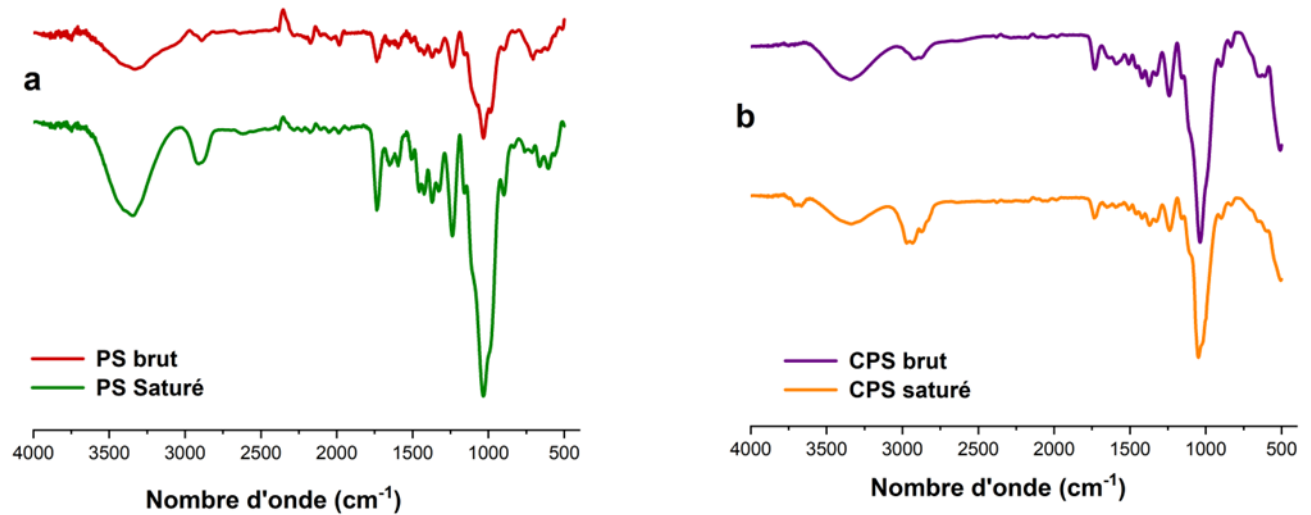


Figure VI.17 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de (a) PS et (b) CPS avant et après adsorption de l'urée.

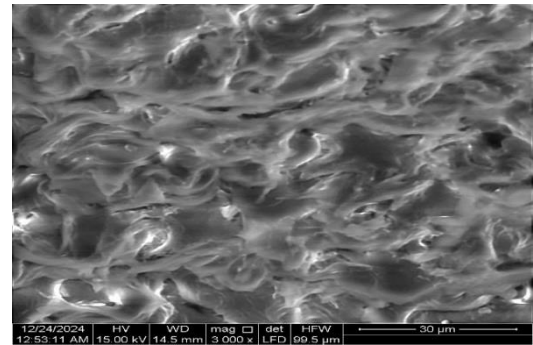
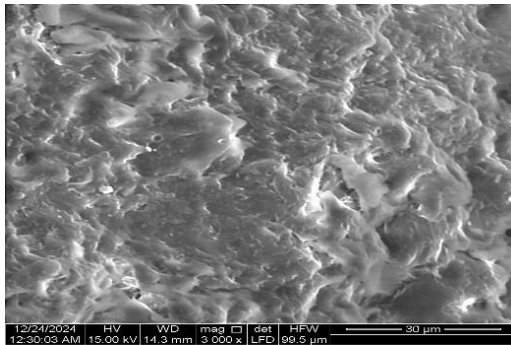
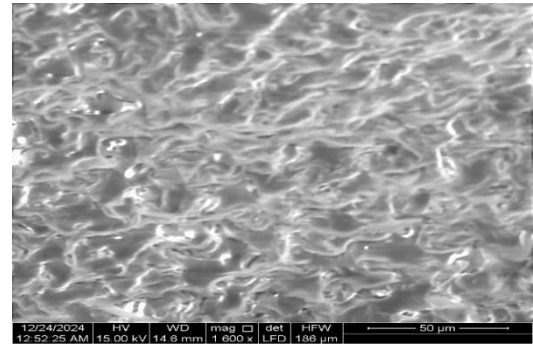
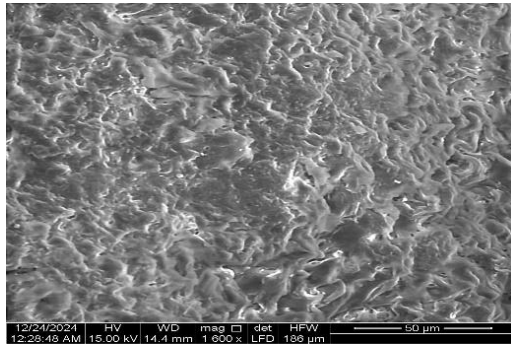
VI.4.3 Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

Les micrographies MEB (**figure VI.18**) révèlent une transformation notable de la morphologie des surfaces du PS et du CPS après adsorption de l'urée.

Concernant le PS, la surface initiale se caractérise par une rugosité modérée, avec la présence de cavités et de pores favorables à l'adsorption (**figure VI.18-a**). Après interaction avec l'urée (**figure VI.18-b**), la morphologie devient plus complexe : la surface présente de nombreuses structures entrelacées et une texture densifiée, traduisant une réorganisation superficielle liée à la fixation des molécules d'urée. L'analyse EDX (**figure VI.19-a, b**) confirme cette adsorption par l'apparition du signal en azote (N), ainsi que par des variations dans les teneurs en oxygène (O), carbone (C), magnésium (Mg) et silicium (Si), indiquant des interactions chimiques entre les groupes fonctionnels du PS et les molécules adsorbées.

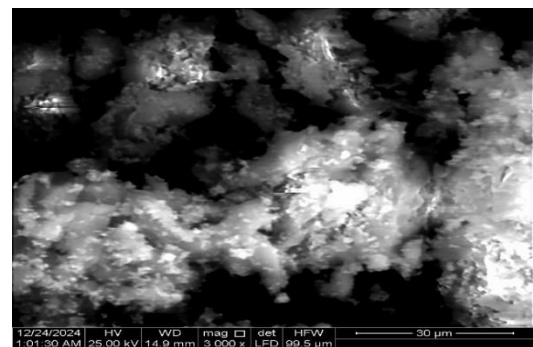
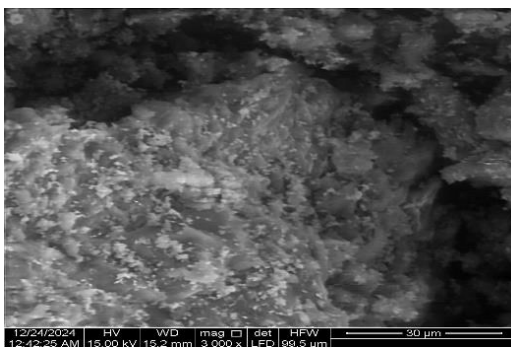
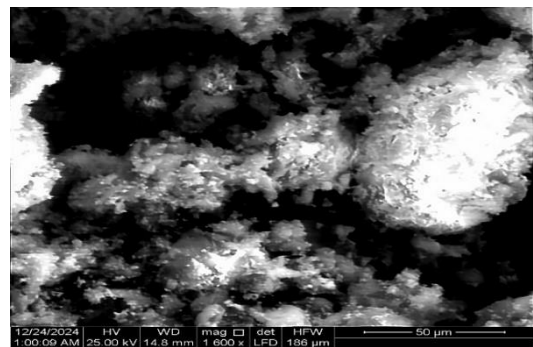
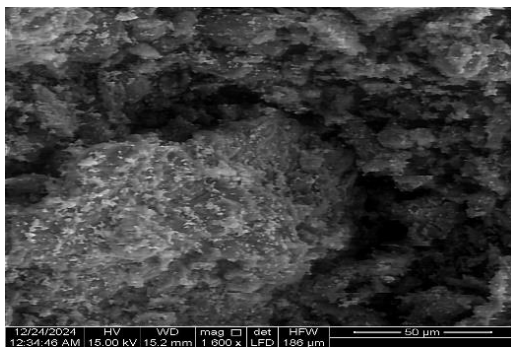
Pour le CPS, le revêtement initial en ZnO confère à la surface une distribution relativement homogène des nanoparticules, accompagnée d'agrégats non uniformes (**figure VI.18-c**). Après adsorption (**figure VI.18-d**), la surface devient nettement plus rugueuse et poreuse, marquée

par des cavités profondes et des ravins bien définis. Ces structures favorisent une interaction renforcée entre les nanoparticules de ZnO et les molécules d'urée. L'analyse EDX (**figure VI.19-c, d**) montre une intensification du signal en azote, ainsi que des variations dans les teneurs en zinc (Zn), carbone (C), oxygène (O), Mg et Si. Ces résultats confirment une adsorption efficace et une modification chimique de la surface. La persistance de certains éléments traces, même après revêtement, pourrait influencer la cristallinité du matériau, comme le suggèrent les signaux mineurs observés dans les spectres XRD.



a) MEB « PS brut »

b) MEB « PS saturé »



c) MEB « CPS brut »

d) MEB « CPS saturé »

Figure VI.18 : Caractérisation morphologique du PS (a–b) et du CPS (c–d), avant et après adsorption de l'urée, par MEB.

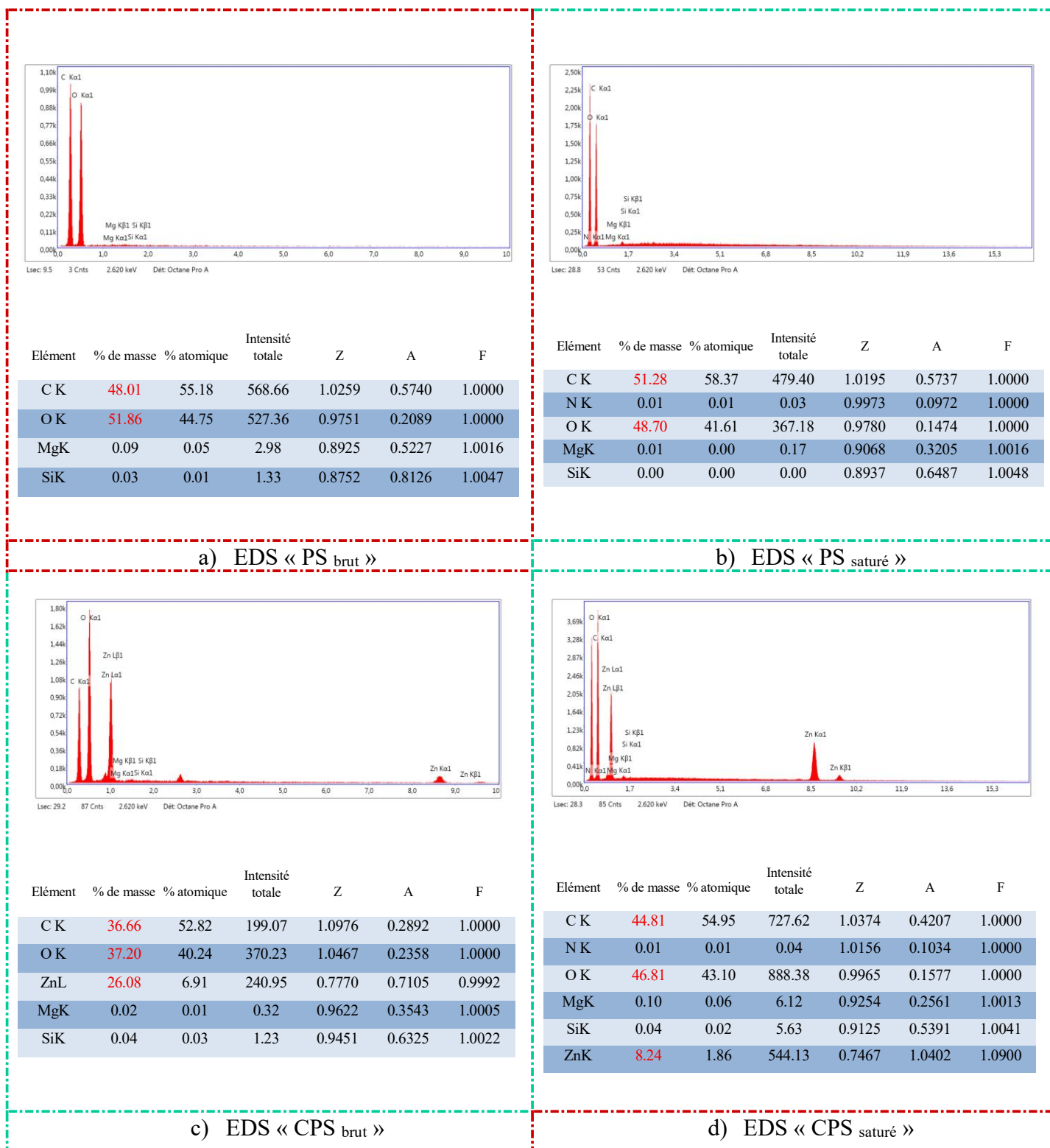


Figure VI.19 : Caractérisation élémentaire par EDS du PS (a–b) et du CPS (c–d), avant et après adsorption de l'urée.

VI.6 Proposition du mécanisme d'adsorption de l'urée

Le mécanisme d'adsorption de l'urée sur les coquilles de pistaches brutes (PS) et celles revêtues de ZnO (CPS) repose sur une combinaison d'interactions électrostatiques, de liaisons hydrogène, d'interactions dipôle-dipôle, de complexation et d'échange ionique, fortement influencées par le pH du milieu et les propriétés physico-chimiques des matériaux. À pH acide (pH 2), les surfaces des adsorbants sont fortement protonées, ce qui favorise une attraction électrostatique intense entre les groupes fonctionnels de surface (hydroxyle -OH, carbonyle -C=O) et les centres polaires de l'urée, notamment les groupes amino (-NH₂) et carbonyle (C=O). Cette adsorption est renforcée par des liaisons hydrogène et des configurations dipôle-dipôle entre les groupes -NH₂ de l'urée et les fonctions oxygénées de la surface. Pour le PS, la protonation attire l'urée via son groupe C=O, qui peut ensuite se lier à une seconde molécule par son groupe -NH₂. Pour le CPS, la présence de ZnO augmente significativement la densité de sites actifs, comme le confirment les spectres FTIR (présence de bandes Zn-O) et DRX (cristallinité du ZnO), et améliore la réactivité de surface, ce qui se traduit par une adsorption plus poussée. Les analyses BET montrent que le CPS possède une surface spécifique et un volume poreux supérieurs à ceux du PS, facilitant ainsi la diffusion et la rétention des molécules d'urée. En milieu neutre (pH ≈ 7), les surfaces des adsorbants sont proches de leur point de charge nulle (pH_{pzc} ≈ 7), ce qui réduit les interactions électrostatiques. Néanmoins, les liaisons hydrogène entre les groupes -NH₂ et C=O de l'urée et les groupes -OH et -C=O de la surface restent actives, tout comme les interactions dipôle-dipôle. Le CPS, grâce à sa surface enrichie en ZnO et à sa porosité accrue, conserve une capacité d'adsorption notable même en l'absence de forte polarisation. En milieu basique (pH > 7), les surfaces deviennent chargées négativement, ce qui peut entraîner une répulsion avec les centres électronégatifs de l'urée. Cette répulsion diminue l'efficacité de l'adsorption électrostatique, mais les interactions spécifiques, telles que les liaisons hydrogène et la complexation avec les sites ZnO, permettent de maintenir une certaine adsorption, surtout pour le CPS. Les images SEM révèlent une surface plus rugueuse et hétérogène pour le CPS, favorisant la rétention physique des molécules. Ce comportement est cohérent avec les études antérieures sur les matériaux modifiés par ZnO ([Kamal Mohamed et al., 2015](#); [Kumawat et al., 2020](#)) ou CuO ([Feng et al., 2023](#); [Rimsza & Corrales, 2012](#)), qui montrent des mécanismes similaires d'amélioration de l'adsorption par activation de surface et complexation. Ainsi, l'efficacité d'adsorption dépend non seulement du pH du milieu, mais aussi de la nature physico-chimique, autrement dit fonctionnelle et structurale de l'adsorbant

VI.7 Comparaison des résultats d'adsorption de l'urée avec des études antérieures

Les résultats présentés dans le **tableau VI.6**, issus de cette étude, indiquent que les coquilles de pistache brutes (PS), une fois revêtues de nanoparticules de ZnO (CPS), offrent des performances remarquables pour l'adsorption de l'urée, surpassant plusieurs adsorbants conventionnels et alternatifs. Contrairement aux matériaux classiques tels que le charbon actif (Kameda et al., 2017, 2020), l'alumine activée (Safwat & Matta, 2018) ou la silice (Cheah et al., 2016; Nguyen et al., 2021), qui nécessitent des doses élevées pour atteindre des rendements modestes, le CPS permet d'atteindre jusqu'à 97 % d'élimination de l'urée avec une dose de seulement 1,4 g/L en un temps de contact comparable.. En comparaison avec des matériaux innovants comme le chitosane (Xue & Wilson, 2016), les fibres de carbone activées (Ooi et al., 2017) ou les biochars issus de déchets naturels (X. Zhang, Yang, Hao Ngo, Guo, Sun, et al., 2022), le CPS se distingue par sa capacité d'adsorption supérieure (jusqu'à 1097 mg/g) et sa rentabilité, grâce à l'utilisation d'un déchet végétal abondant et peu coûteux. Ces résultats s'inscrivent dans une tendance scientifique actuelle visant à améliorer les performances des adsorbants par des modifications physiques ou chimiques, notamment par la fonctionnalisation de surface. Ainsi, les travaux réalisés sur le PS et le CPS prolongent et enrichissent les recherches antérieures, en proposant une solution efficace, durable et économiquement viable pour l'élimination de l'urée.

Tableau VI.6 : Efficacités d'élimination et capacités d'adsorption de l'urée dans la littérature.

Adsorbant	Q (mg/g) R (%)	[Urée] initiale mg/L	Condition optimale	Réf.
Charbon actif	1,1 mg/g 48%	500	$m_{ads}= 4g/20 \text{ ml};$ $T^{\circ}=10^{\circ}\text{C}; t=24h.$	(Kameda et al., 2017)
Charbon actif sphérique	1,63 mg/g 65,2%	500	$m_{ads}= 4g/20 \text{ ml};$ $T^{\circ}=10^{\circ}\text{C}; t=24h$	(Kameda et al., 2020)
Alumine activée	24%	1000	$m_{ads}= 8g/25 \text{ ml}; \text{pH}=$ $9 ; T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}; t=24h$	(Safwat & Matta, 2018)
SBA-15 fonctionnalisé à l'amine	1644,7 mg/g	2300	$m_{ads}= 50 \text{ mg}/100 \text{ ml};$ $\text{pH}= 7,4 ; T^{\circ}=37^{\circ}\text{C};$ $t=8h$	(Nguyen et al., 2021)
Le SBA-15 fonctionnalisé à l'amine	542,6 mg/g	2310	$m_{ads}= 150 \text{ mg}/100 \text{ ml};$ $t=90\text{min}$	(Cheah et al., 2016)
Cellulose enrobée de chitosane	41,0 mg/g	600	$m_{ads}= 5g/L; t=60 \text{ min}$	(Xue & Wilson, 2016)
Fibre de carbone activée	877,907 mg/g	2310	$m_{ads}= 1,5 \text{ g}/L; t=90$ min	(Ooi et al., 2017)
Activation du biochar de café usagé/ peroxymonosulfate	70%	1	$T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}; t= 5h;$ [oxidant]= 1g/L ; [catalyst]= 0,2 g/L	(X. Zhang, et al., 2022)
Charbon actif en grains/ peroxydisulfate	90%	1	$T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}; t= 5h;$ [oxidant]= 1g/L ; [catalyst]= 0,2 g/L	(X. Zhang, et al., 2022)
Coquille de pistache (PS)	240 mg/g 79%	1200	$m_{ads}= 4 \text{ g}/L; \text{pH}= 2 ;$ $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}; t=60 \text{ min}$	Cette étude
Les coquilles de pistache revêtues de nanoparticules de ZnO (CPS)	1097 mg/g 97%	1200	$m_{ads}= 1,4 \text{ g}/L; \text{pH}= 2 ;$ $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}; t=60 \text{ min}$	Cette étude
Coquille de pistache (PS)	185 mg/g 57%	1300	$m_{ads}= 4 \text{ g}/L; \text{pH}=$ $8,92 ; T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}; t=60$ min	Cette étude Eaux usées réelles (dialysat)

Les coquilles de pistache revêtues de nanoparticules de ZnO (CPS)	854 mg/g 96%	1300	$m_{ads} = 1,4 \text{ g/L}$; pH= 8,92 ; $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$; t=60 min	Cette étude Eaux usées réelles (dialysat)
---	-----------------	------	--	--

VI.8 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre met en évidence le fort potentiel des coquilles de pistaches en tant que biosorbants naturels, ainsi que l'impact significatif du revêtement à base de ZnO (CPS) sur l'amélioration des performances d'adsorption. Les analyses physico-chimiques (BET, DRX, FTIR, MEB/EDS) ont démontré que le revêtement au ZnO augmente la surface spécifique, la porosité, la densité des sites actifs et la réactivité fonctionnelle du matériau.

Les résultats comparatifs entre le PS et le CPS montrent que ce dernier présente une capacité d'adsorption plus élevée, une meilleure stabilité et une efficacité accrue dans des conditions variées de pH, de température et de concentration. Cette amélioration est attribuée à la présence de ZnO, qui enrichit la surface en sites actifs et favorise des interactions spécifiques avec les molécules d'urée. Sur le plan cinétique, les deux matériaux suivent un modèle de pseudo-second ordre, indiquant que l'adsorption est principalement gouvernée par des interactions chimiques. Les constantes cinétiques et les capacités à l'équilibre sont plus élevées pour le CPS, traduisant une dynamique d'adsorption plus favorable. L'analyse des isothermes confirme une adsorption en monocouche à caractère physique pour les deux adsorbants, avec une affinité nettement plus marquée pour le CPS, en cohérence avec sa structure microporeuse et sa surface fonctionnalisée. Thermodynamiquement, l'adsorption sur CPS est spontanée et exothermique, traduisant des interactions fortes et structurées. En revanche, l'adsorption sur PS est endothermique et non spontanée dans les conditions standards, bien qu'elle devienne plus favorable avec l'élévation de la température. Ces différences mettent en évidence l'effet du revêtement au ZnO sur la nature, l'intensité et la stabilité du mécanisme d'adsorption.

Enfin, l'application sur un effluent réel a confirmé la robustesse et l'efficacité des deux matériaux dans des conditions complexes, positionnant le PS et le CPS comme des solutions durables, économiques et performantes pour le traitement des eaux chargées en urée,

notamment dans le contexte hospitalier. Ces résultats ouvrent la voie à des perspectives prometteuses pour la valorisation de déchets agroalimentaires fonctionnalisés, et soulignent l'intérêt du revêtement de surface dans le développement de biosorbants avancés pour des applications environnementales ciblées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche scientifique visant à développer des procédés de traitement des eaux usées, à la fois efficaces, durables et adaptés aux contraintes environnementales actuelles. À travers l'étude approfondie des méthodes de traitement des eaux, les techniques d'adsorption et d'électrocoagulation font partie des techniques simples à mettre en œuvre et efficaces ; cette étude met en évidence leurs performances, leurs limites, ainsi que les perspectives offertes par leur combinaison et leur évaluation environnementale.

Dans un premier temps, une série d'expériences a été menée sur le procédé d'électrocoagulation, en utilisant le zinc comme électrode, afin d'optimiser les paramètres opérationnels et de définir les conditions les plus favorables à son application ultérieure. L'impact du cycle de vie du procédé (EC séquentiel) a également été étudié en fonction du pH et du type de cathode, ainsi que le couplage EC/CC.

Une approche innovante a ensuite été adoptée pour modéliser et évaluer les résultats obtenus à l'aide du modèle de régression par gradient boosting (GBR), permettant une analyse prédictive des performances selon les paramètres opérationnels.

Pour valider l'efficacité du traitement, une application sur un effluent réel (dialysat) a été réalisée. Par ailleurs, une caractérisation approfondie a été effectuée sur les électrodes (avant et après traitement), sur la boue produite, ainsi que sur le comportement électrochimique des électrodes en fonction de multiples paramètres tels que la densité de courant, la concentration initiale de l'urée, le temps d'électrolyse, le pH, la concentration en électrolyte, la distance inter-électrode et la température, afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le traitement.

Enfin, une autre approche a été explorée, visant à valoriser la boue issue de l'EC en tant que coagulant pour le traitement d'effluents résiduaires réels par coagulation/floculation.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'optimisation des paramètres opératoires du procédé EC avec des électrodes en zinc a permis d'atteindre un rendement d'élimination de l'urée de 30 % dans des conditions standards (22 mA/cm², pH_{naturel} 7,5, NaCl 1,5 g/L, t = 9 min), tandis qu'une augmentation du pH à 10,13 a significativement amélioré le rendement jusqu'à 42 %, soulignant le rôle déterminant de l'alcalinité du milieu dans l'efficacité du traitement. Ces deux conditions ont permis de maintenir une consommation énergétique estimée à

1,14 kWh/m³ pour le pH 7,5 et 1,05 kWh/m³ pour le pH 10,13. L'utilisation du pH libre a été privilégiée afin d'éviter l'ajout de réactifs chimiques.

- L'étude du cycle EC séquentiel a montré qu'un second cycle (EC–EC) permettait d'améliorer les rendements d'élimination de l'urée, atteignant 42 % à un pH naturel et jusqu'à 56 % à pH 10, avec des consommations énergétiques respectives de 1,05 kWh/m³ et 1,035 kWh/m³, mettant en évidence l'intérêt d'un traitement en plusieurs étapes. Par ailleurs, la nature de la cathode s'est révélée déterminante : la configuration Zn/Al a permis d'obtenir des rendements de 39 % pour un seul cycle et de 44 % en mode EC–EC, associés à des consommations de 1,31 kWh/m³ et 1,47 kWh/m³, soulignant l'effet synergique des matériaux d'électrodes sur l'efficacité et le coût du traitement.
- Le couplage du procédé d'électrocoagulation (EC) avec une coagulation chimique (CC), notamment par l'ajout de ZnSO₄ à 2 g/L, a permis d'améliorer le rendement d'élimination de l'urée jusqu'à 35 %, lorsque la coagulation chimique précède l'EC (CC–EC), avec une consommation énergétique de 1,005 kWh/m³, révélant une complémentarité entre les deux approches et une efficacité remarquable sans surcoût énergétique notable.
- L'application du procédé à un effluent réel (dialysat) a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 27 %, avec une consommation énergétique de 1,75 kWh/m³, démontrant la faisabilité du traitement en conditions réelles.
- L'application du modèle de régression par gradient boosting (GBR) a permis de prédire avec précision les rendements d'élimination de l'urée en fonction des paramètres opératoires. Grâce à une validation croisée (Grid Search CV et KFold), les hyperparamètres ont été optimisés, aboutissant à une performance prédictive élevée ($R^2 = 0,9825$; $RMSE = 0,01666$). La distribution des résidus, majoritairement proche de zéro (entre $-0,161053$ et $0,066762$), confirme la fiabilité du modèle et sa pertinence pour l'optimisation du procédé.
- Les analyses électrochimiques ont révélé que le comportement de corrosion des électrodes de zinc est fortement influencé par la composition de l'électrolyte, notamment par la présence d'ions chlorure et d'urée. Les ions chlorure favorisent la corrosion par piqûres, tandis que l'urée présente un double effet : inhibiteur à concentration modérée, mais déstabilisant à des niveaux plus élevés. Les mesures de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance ont confirmé la

formation de couches passives d'oxyde de zinc, limitant la dissolution du métal et influençant la formation du floc.

- La caractérisation physico-chimique des électrodes avant et après traitement par électrocoagulation a révélé des modifications de surface, notamment une corrosion localisée, une formation de dépôts et des changements morphologiques, indiquant une participation active du zinc dans le processus de coagulation.
- La boue électrocoagulée BE a été analysée par DRX, FTIR et MEB, montrant une composition riche en hydroxydes métalliques et en complexes organiques, ce qui confirme l'efficacité de l'EC.
- La boue électrocoagulée BE a été utilisée en tant que coagulant dans le traitement d'un effluent résiduaire, permettant une réduction de la turbidité de 80 % et une diminution de la DCO de 90 %, sans avoir recours à l'ajout de réactif chimique.
- Le mécanisme d'électrocoagulation repose sur la dissolution de l'anode, générant des complexes hydroxylés capables d'agglomérer et de précipiter l'urée. Celle-ci peut également être fixée à la surface des floes par attraction électrostatique, échange d'hydroxyles ou complexation transitoire. À la cathode, la réduction de l'eau produit des bulles d'hydrogène et une mousse qui contribuent à la flottation et à l'adsorption de l'urée, renforçant ainsi l'efficacité globale du procédé.

Dans un second temps, des expériences en mode batch ont été menées pour l'élimination de l'urée via la technique d'adsorption en utilisant les coquilles de pistache brutes (PS) et revêtues de ZnO (CPS). Une caractérisation physico-chimique approfondie des matériaux adsorbants a permis d'établir un lien entre les performances d'adsorption et les propriétés structurales et fonctionnelles des matériaux, avant et après traitement. L'influence des conditions opératoires, telles que la dose de l'adsorbant, la concentration initiale de l'urée, le temps de contact, le pH et la température, a été examinée, et les résultats ont été interprétés. Des modèles cinétiques et isothermes ont été appliqués aux résultats expérimentaux obtenus, ainsi qu'à travers une étude thermodynamique, permettant de mieux comprendre les mécanismes impliqués et d'orienter les conditions optimales du procédé.

Les principaux résultats sont les suivants :

- Les coquilles de pistache brutes (PS) et celles revêtues de ZnO (CPS) ont été caractérisées avant adsorption pour évaluer leur potentiel adsorbant. Le CPS présente une surface spécifique nettement plus élevée (116,543 m²/g) que le PS (71,699 m²/g),

ce qui favorise une meilleure accessibilité aux sites actifs. Par ailleurs, la méthode BJH a permis de déterminer une distribution de pores majoritairement mésoporeuse pour les deux matériaux, particulièrement favorable à l'adsorption de molécules de petite taille comme l'urée. La structure cristalline du CPS, confirmée par DRX, ainsi que ses bandes FTIR supplémentaires liées aux liaisons Zn–O traduisent une activation chimique efficace. L'analyse MEB/EDS montre une surface plus homogène, où les agrégats non uniformes et dispersés génèrent des cavités et des ravins. L'enrichissement en zinc et en oxygène, confirmé par l'analyse élémentaire, met en évidence la bonne intégration du ZnO et son impact positif sur l'activité adsorbante du CPS.

- Les meilleures performances d'adsorption ont été obtenues avec le CPS, à une dose de 1,4 g/L, un temps de contact de 60 minutes et un pH acide de 2, atteignant un rendement de 97 % et une capacité d'adsorption de 1097 mg/g. En comparaison, le PS, utilisé à 4 g/L dans les mêmes conditions, a permis d'atteindre un rendement maximal de 78 %, avec une capacité de 240 mg/g. À pH libre de la solution, les performances du CPS restent élevées (88 %), tandis que celles du PS se maintiennent à 48 %, ce qui souligne l'efficacité supérieure du matériau modifié. Le choix du pH libre a été privilégié afin d'éviter l'ajout de réactifs chimiques, dans une démarche de traitement plus durable et conforme aux exigences environnementales.
- Les modèles cinétiques ont confirmé que l'adsorption suit un pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,99$), traduisant une chimisorption dominante. Le CPS présente également une diffusion intraparticulaire plus rapide et une meilleure accessibilité aux sites actifs.
- Les isothermes de Langmuir ont montré une adsorption en monocouche, avec une capacité maximale de 1080 mg/g pour le CPS. Le modèle de Dubinin–Radushkevich a confirmé une adsorption physique renforcée pour le CPS.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption sur le PS est de nature endothermique ($\Delta H^\circ = +18,85$ kJ/mol), tandis que celle sur le CPS est exothermique ($\Delta H^\circ = -44,9$ kJ/mol), avec un processus spontané ($\Delta G^\circ < 0$) observé pour le CPS à toutes les températures.
- L'application du procédé d'adsorption sur un effluent réel hospitalier a permis d'évaluer la performance des deux matériaux. Le CPS a atteint un rendement d'élimination de 96 %, avec une capacité d'adsorption de 854 mg/g, tandis que le PS a montré une efficacité plus limitée, avec 57 % de rendement et une capacité de 185 mg/g. Ces résultats

confirment la robustesse du CPS face aux contraintes réelles du milieu, et renforcent son potentiel pour des applications en traitement durable.

- La caractérisation post-adsorption a révélé des modifications structurales et morphologiques significatives, notamment une intensification des bandes FTIR (O–H, C=O, Zn–O), une réorganisation cristalline (DRX) et une densification de la surface (MEB), traduisant une interaction forte entre l'urée et les matériaux.
- Le mécanisme d'adsorption repose sur des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène, des interactions dipôle-dipôle et une complexation avec les sites ZnO, particulièrement efficaces en milieu acide.

La comparaison entre électrocoagulation (EC) et adsorption met en évidence une différence nette d'efficacité dans l'élimination de l'urée. L'EC avec des électrodes de zinc atteint des rendements compris entre 30 % et 56 % selon les conditions opératoires, tandis que l'adsorption sur coquilles de pistache revêtues de ZnO (CPS) se révèle beaucoup plus performante, avec des rendements supérieurs à 96 % et des capacités d'adsorption dépassant 850 mg/g sur effluent réel. Ainsi, si l'EC présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et d'une valorisation possible des boues, l'adsorption sur CPS s'impose comme la technique la plus efficace pour l'élimination de l'urée, notamment en conditions réelles.

Cette thèse s'inscrit dans une dynamique de recherche appliquée, en contribuant à l'avancement des connaissances sur le traitement de l'urée à travers une approche rigoureuse et soucieuse des enjeux environnementaux. Les travaux réalisés ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de procédés durables, alliant performance épuratoire, valorisation des sous-produits et réduction de l'impact écologique, avec un intérêt particulier pour le traitement d'effluents complexes tels que les dialysats.

Les perspectives de ce travail sont multiples car l'objectif principal est de mettre en évidence des techniques de traitement des eaux efficaces, fiables et peu coûteuses.

Pour la première technique étudiée, l'urée n'a pas été complètement éliminée de l'effluent traité par la technique d'électrocoagulation, ce qui ne permet pas de résoudre la problématique du traitement des eaux. Il serait donc pertinent de tester d'autres types d'électrodes notamment à base d'alliages ou de matériaux composites tout en veillant à réduire la consommation d'énergie. L'exploration des procédés combinés, tels que l'électrocoagulation couplée à la photocatalyse ou au procédé électro-fenton, pourrait également ouvrir de nouvelles perspectives d'amélioration. De plus, ce procédé a été mené en mode batch, la mise en œuvre de ce procédé

en continu sur des dialysats réels présente aussi un vif intérêt. Enfin, la valorisation des boues électrocoagulées mérite d'être approfondie notamment comme coagulants ou catalyseurs dans d'autres traitements des eaux.

En ce qui concerne la seconde technique appliquée, l'adsorption, il serait intéressant de fonctionnaliser les coquilles de pistaches avec d'autres nanoparticules métalliques (TiO_2 , Fe_2O_4) pour comparer leur efficacité vis-à-vis de l'urée tout en évaluant leur durabilité et leur coût réel à long terme.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- Abdulrazzaq, N. N., Al-Sabbagh, B. H., & Shanshool, H. A. (2021). Coupling of electrocoagulation and microflotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 40(December 2020), 101906. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101906>
- Adeogun, A. I., & Balakrishnan, R. B. (2017). Kinetics, isothermal and thermodynamics studies of electrocoagulation removal of basic dye rhodamine B from aqueous solution using steel electrodes. *Applied Water Science*, 7(4), 1711–1723. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0337-4>
- Akbari-Alavijeh, S., Soleimani-Zad, S., Sheikh-Zeinoddin, M., & Hashmi, S. (2018). Pistachio hull water-soluble polysaccharides as a novel prebiotic agent. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 107, Issue PartA). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.049>
- Al-Raad, A. A., & Hanafiah, M. M. (2021). Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 300(February), 113696. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696>
- Al-Raad, A. A., Hanafiah, M. M., Naje, A. S., & Ajeel, M. A. (2020). Optimized parameters of the electrocoagulation process using a novel reactor with rotating anode for saline water treatment. *Environmental Pollution*, 265, 115049. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115049>
- Ali, I., Asim, M., & Khan, T. A. (2013). Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc-zinc and copper-copper electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 377–384. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0113-z>
- AlJaberi, F. Y. (2024). Extensive Study of Electrocoagulation-Based Adsorption Process of Real Groundwater Treatment: Isotherm Modeling, Adsorption Kinetics, and Thermodynamics. *Water (Switzerland)*, 16(4). <https://doi.org/10.3390/w16040619>
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E., & Pütün, A. E. (2007). Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, 86(12–13), 1892–1899. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.041>
- Atba, W., Cherifi, M., Grid, A., Debra F, L., & Hazourli, S. (2023). Effect of Electrocoagulation Parameters on Chromium Removal, Sludge Settling, and Energy Consumption. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 15(3), 166–183. <https://doi.org/www.doi.org/10.22034/abec.2023.703899>
- Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F., & Leclerc, J. P. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using

- aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 123, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030>
- Bazrafshan, E., Al-Musawi, T. J., Silva, M. F., Panahi, A. H., Havangi, M., & Mostafapur, F. K. (2019). Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies. *Microchemical Journal*, 147, 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.078>
- Behgar, M., Ghasemi, S., Naserian, A., Borzoie, A., & Fatollahi, H. (2011). Gamma radiation effects on phenolics, antioxidants activity and in vitro digestion of pistachio (*Pistachia vera*) hull. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(9), 963–967. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.04.016>
- Beidokhti, M. Z., Naeeni, S. T. O., & Abdighahroudi, M. S. (2019). Biosorption of Nickel (II) from Aqueous Solutions onto Pistachio Hull Waste as a Low-Cost Biosorbent. *Civil Engineering Journal (Iran)*, 5(2), 447–457. <https://doi.org/10.28991/cej-2019-03091259>
- Bener, S., Bulca, Ö., Palas, B., Tekin, G., Atalay, S., & Ersöz, G. (2019). Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>
- Bougouma, M., Doneux, T., Legma, J. B., Buess-herman, C., De, J., & Chimie, S. O. De. (2014). Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée. *Journal de La Société Ouest-Africaine de Chimie*, 038, 1–14.
- Chan, K. M. A., Boyd, D. R., Gould, R. K., Jetzkowitz, J., Liu, J., Muraca, B., Naidoo, R., Olmsted, P., Satterfield, T., Selomane, O., Singh, G. G., Sumaila, R., Ngo, H. T., Boedhihartono, A. K., Agard, J., de Aguiar, A. P. D., Armenteras, D., Balint, L., Barrington-Leigh, C., ... Brondizio, E. S. (2020). Levers and leverage points for pathways to sustainability. *People and Nature*, 2(3), 693–717. <https://doi.org/10.1002/pan3.10124>
- Chang, Y. S., Au, P. I., & Mubarak, N. M. (2020). Adsorption of Cu (II) and Ni (II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite / GO composite. *Ii*.
- Cheah, W. K., Sim, Y. L., & Yeoh, F. Y. (2016). Amine-functionalized mesoporous silica for urea adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 175, 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.007>
- Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1–2), 65–76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)

- Cherifi, M., Belkacem, M., Hazourli, S., Debra F, L., & Atba, W. (2023). A comparative study of hydrogen peroxide oxidation and electrocoagulation using aluminum, iron, and zinc electrodes for urban sludge disintegration. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 58(10), 1806–1820. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2213395>
- Cherifi, M., Guenfoud, S., Bendaia, M., Hazourli, S., Laefer, D. F., Leclerc, J. P., & Mecibah, W. (2021). Comparative study between electrocoagulation used separately and coupled with adsorption for dairy wastewater treatment using response surface methodology design. *Desalination and Water Treatment*, 223, 235–245. <https://doi.org/10.5004/DWT.2021.27152>
- Cherifi, M., Mecibah, W., Bouasla, S., Laefer, D. F., & Hazourli, S. (2022). Wastewater sludge as a low-cost effective adsorbent of hexavalent chromium: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 278, 102–116. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.29052>
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Kousha, M., Naushad, M., & Bhatnagar, A. (2017). Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *Journal of Cleaner Production*, 152, 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.119>
- de Lonlay, P., Dubois, S., Valayannopoulos, V., Depondt, E., Ottolenghi, C., & Rabier, D. (2013). Prise en charge médicale et diététique des maladies héréditaires du métabolisme. In *Prise en charge médicale et diététique des maladies héréditaires du métabolisme*. <https://doi.org/10.1007/978-2-8178-0046-2>
- de Oliveira, T. F., de Souza, C. P., Lopes-Moriyama, A. L., & Pereira da Silva, M. L. (2023). In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, 294(August 2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127011>
- Dong, Y., Hu, H., Liang, P., Xue, L., Chai, X., Liu, F., Yu, M., & Cheng, F. (2025). Dissolution, solvation and diffusion in low-temperature zinc electrolyte design. *Nature Reviews Chemistry*, 9(2), 102–117.
- El-Hajjaji, F., Ech-chihbi, E., Rezki, N., Benhiba, F., Taleb, M., Chauhan, D. S., & Quraishi, M. A. (2020). Electrochemical and theoretical insights on the adsorption and corrosion inhibition of novel pyridinium-derived ionic liquids for mild steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113737. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113737>
- Fayad, N. (2017). *The application of electrocoagulation process for wastewater treatment and*

- for the separation and To cite this version* : Universite Clermont Auvergne.
- Fayard, L., Bizouard, V., Feynerol, V., Schneider, H., & Turpin, C. (2023). Equivalent electrical model for high current density zinc electrodeposition: Investigation through polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(7), 100185. <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2023.100185>
- Feng, J., Jia, L., Wang, F., Sun, X., Ning, P., Wang, C., Li, Y., & Li, K. (2023). Urea-modified Cu-based materials: Highly efficient and support-free adsorbents for removal of H₂S in an anaerobic and dry environment. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138815.
- Fox, J., & Weisberg, S. (2018). *An R companion to applied regression*. Sage publications.
- Franke-Lang, R., & Kowal, J. (2021). Analysis of electrochemical impedance spectroscopy on zinc-air batteries using the distribution of relaxation times. *Batteries*, 7(3). <https://doi.org/10.3390/batteries7030056>
- Gabrielli, C., Keddad, M., Minouflet-Laurent, F., Ogle, K., & Perrot, H. (2003). Investigation of zinc chromatation - Part II. Electrochemical impedance techniques. *Electrochimica Acta*, 48(11), 1483–1490. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00029-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00029-X)
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Goli, A. H., Barzegar, M., & Sahari, M. A. (2005). Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92(3), 521–525. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.020>
- Graça, N. S., Ribeiro, A. M., & Rodrigues, A. E. (2019). Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. *Chemical Engineering Science*, 197, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.038>
- Grace, M. H., Esposito, D., Timmers, M. A., Xiong, J., Yousef, G., Komarnytsky, S., & Lila, M. A. (2016). Chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory properties of pistachio hull extracts. *Food Chemistry*, 210, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.088>
- Gunko, Y. L., Kozyrin, V. A., Kozina, O. L., Ananieva, E. Y., & Mikhalenko, M. G. (2022). Cathodic Reduction of Zinc Oxide in Alkaline Electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 58(1), 60–73. <https://doi.org/10.1134/S1023193522010050>
- Hachani, R., Sabir, H., Sana, N., Zohra, K. F., & Nesrine, N. M. (2017). Performance Study of

- a Low-cost Adsorbent—Raw Date Pits—for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution. *Water Environment Research*, 89(9), 827–839. <https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254863>
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Hassan, K., Farzana, R., & Sahajwalla, V. (2019). In-situ fabrication of ZnO thin film electrode using spent Zn–C battery and its electrochemical performance for supercapacitance. *SN Applied Sciences*, 1(4), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0302-1>
- Hossain, M. S., Hossain, M. S., Ahmed, S., & Bin Mobarak, M. (2024). Characterization and adsorption performance of nano-hydroxyapatite synthesized from *Conus litteratus* waste seashells for Congo red dye removal. *RSC Advances*, 14(52), 38560–38577. <https://doi.org/10.1039/d4ra07733d>
- Hsissou, R., Dagdag, O., About, S., Benhiba, F., Berradi, M., El Bouchti, M., Berisha, A., Hajjaji, N., & Elharfi, A. (2019). Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.180>
- Huang, Y., Zhang, H., Yang, X., Chen, Q., Zheng, W., Shen, J.-W., & Guo, Y. (2024). A review: current urea sorbents for the development of a wearable artificial kidney. *Journal of Materials Science*, 59(26), 11669–11686. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09898-6>
- Ighalo, J. O. (2020). Biomass to Biochar Conversion for Agricultural and Environmental Applications in Nigeria: Challenges, Peculiarities and Prospects. *Materials International*, 2(2), 111–116. <https://doi.org/10.33263/materials22.111116>
- Ingelsson, M., Yasri, N., & Roberts, E. P. L. (2020). Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, 187, 116433. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116433>
- Janaki, A. C., Sailatha, E., & Gunasekaran, S. (2015). Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.041>
- Jeguirim, M., & Jellali, S. (2021). Wastewater Treatment, Valorization, and Reuse. *Water*, 13(548), 2–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/w13040548>
- Kamal Mohamed, S. M., Ganesan, K., Milow, B., & Ratke, L. (2015). The effect of zinc oxide (ZnO) addition on the physical and morphological properties of cellulose aerogel beads.

- RSC Advances*, 5(109), 90193–90201. <https://doi.org/10.1039/c5ra17366c>
- Kamaraj, R., Ganesan, P., & Vasudevan, S. (2015). Removal of lead from aqueous solutions by electrocoagulation: isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(2), 683–692. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0457-z>
- Kameda, T., Horikoshi, K., Kumagai, S., Saito, Y., & Yoshioka, T. (2020). Adsorption of urea, creatinine, and uric acid onto spherical activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 237, 116367. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116367>
- Kameda, T., Ito, S., & Yoshioka, T. (2017). Kinetic and equilibrium studies of urea adsorption onto activated carbon: Adsorption mechanism. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(7), 1063–1066. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1219953>
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M. (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, 256(1–3), 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.021>
- Khan, Z., Kumar, D., & Crispin, X. (2023). Does Water-in-Salt Electrolyte Subdue Issues of Zn Batteries? *Advanced Materials*, 35(36), 1–31. <https://doi.org/10.1002/adma.202300369>
- Khanaum, M. M., & Borhan, M. S. (2023). Electrocoagulation: An Overview of the Technology for Livestock Farm Wastewater Treatment. *Waste Technology*, 11(1), 1–16. <https://doi.org/10.14710/wastech.11.1.1-16>
- Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., & Ziat, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.06.002>
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pylotis, I., Vamvuka, D., & Bartzas, G. (2015). Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals. *Waste and Biomass Valorization*, 6(5), 805–816. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9364-5>
- Kruk, D. J., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2014). Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Chemosphere*, 101, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.036>
- Kuchar, D., Fukuta, T., Onyango, M. S., & Matsuda, H. (2006). Sulfidation of zinc plating sludge with Na₂S for zinc resource recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.052>
- Kumawat, P., Sharma, R., & Sharma, A. K. (2020). A comparative adsorption study on low-

- cost synthetic, nano and doped ZnO for the removal of copper surfactants urea complexes: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 10(6), 790–805.
- Kuokkanen, V. (2016). *Utilization of Electrocoagulation for Water and Wastewater Treatment and Nutrient Recovery*.
- Lee, Y. C., Li, Y. feng, Chen, M. J., Chen, Y. C., Kuo, J., & Lo, S. L. (2020). Efficient decomposition of perfluorooctanic acid by persulfate with iron-modified activated carbon. *Water Research*, 174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115618>
- Leovac Maćerak, A., Duduković, N., Kiss, F., Slijepčević, N., Pešić, V., Bečelić-Tomin, M., & Kerkez, Đ. (2024). Electrocoagulation in treatment of municipal wastewater– life cycle impact assessment. *Chemosphere*, 355(March). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141701>
- Li, G., Zheng, B., Zhang, W., Liu, Q., Li, M., & Zhang, H. (2024). Phosphate Removal Efficiency and Life Cycle Assessment of Different Anode Materials in Electrocoagulation Treatment of Wastewater. *Sustainability (Switzerland)*, 16(9). <https://doi.org/10.3390/su16093836>
- Li, W., Zhang, J., Cui, S., Wang, S., & Cheng, B. (2024). Influence of Al contents on the long-term corrosion behaviors of cold-sprayed Zn-xAl coatings. *Surface and Coatings Technology*, 476(September 2023), 130201. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130201>
- Liu, X., Graham, N., Liu, T., Cheng, S., & Yu, W. (2021). A comparison of the coagulation performance of PAFC and FeSO₄ for the treatment of leach liquor from Stevia processing. *Separation and Purification Technology*, 255(August 2020), 117680. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117680>
- Liu, Z., Zhong, Y., Yu, Y., Xie, J., Wang, M., & Guo, Z. (2024). *Journal of Water Process Engineering Faradaic efficiency and anodic electrochemical behavior of Fe electrocoagulation : The role of co-existing ions and ultrasonic assistance*. 57(December 2023), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104720>
- Llanos, J., Cotillas, S., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2017). Electrocoagulation as a key technique in the integrated urban water cycle–A case study in the centre of Spain. *Urban Water Journal*, 14(6), 650–654. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2016.1223322>
- Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2006). Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2830–2839. <https://doi.org/10.1021/ie0514096>

- Mamdouh, M., Safwat, S. M., Abd-Elhalim, H., & Rozaik, E. (2021). Urea removal using electrocoagulation process with copper and iron electrodes. *Desalination and Water Treatment*, 213, 259–268. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26690>
- Mao, Y., Zhao, Y., & Cotterill, S. (2023). Examining Current and Future Applications of Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water (Switzerland)*, 15(8). <https://doi.org/10.3390/w15081455>
- Medvidović, N. V., Vrsalović, L., Svilović, S., Bilušić, A., & Jozić, D. (2023). Electrocoagulation treatment of compost leachate using aluminium alloy, carbon steel and zinc anode. *Applied Surface Science Advances*, 15(December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100404>
- Meng, Y., Liu, L., Zhang, D., Dong, C., Yan, Y., Volinsky, A. A., & Wang, L. N. (2019). Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution. *Bioactive Materials*, 4(1), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.08.003>
- Milošev, I., Taheri, P., Kapun, B., Kozlica, D. K., Mol, A., & Kokalj, A. (2024). The effect of molecular structure of imidazole-based compounds on corrosion inhibition of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys. *Corrosion Science*, 240(June). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112328>
- Mohammed, A. A., Al-Musawi, T. J., Kareem, S. L., Zarrabi, M., & Al-Ma'abreh, A. M. (2020). Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(3), 4629–4643. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.10.010>
- Mohammed, A. A., & Kareem, S. L. (2019). Adsorption of tetracycline from wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles: Equilibrium, kinetic and isotherm studies. *Alexandria Engineering Journal*, 58(3), 917–928. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.08.006>
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2004.08.009>
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- Montero, C., Maldonado, A., & Solorza-Feria, O. (2007). Arsenic Removal from Underground Water by Electrocoagulation with Zinc, Brass and Iron. *ECS Transactions*, 2(13), 71–85. <https://doi.org/10.1149/1.2424301>

- Mortadi, A., El Hafidi, E., Labjar, N., Nasrellah, H., Chahid, E., Monkade, M., & El Moznine, R. (2025). Monitoring the coagulation mechanism and aluminum sulfate impact on textile wastewater treatment: Insights from impedance spectroscopy. *Journal of the Indian Chemical Society*, 102(1), 101501. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101501>
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Nguyen, C. H., Fu, C. C., Chen, Z. H., Tran, T. T. Van, Liu, S. H., & Juang, R. S. (2021). Enhanced and selective adsorption of urea and creatinine on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15 via hydrogen bonding. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311(October 2020), 110733. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110733>
- Nowicki, P., Bazan, A., Kazmierczak-Razna, J., & Pietrzak, R. (2015). Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells. *Adsorption Science and Technology*, 33(6–8), 581–586. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.581>
- Obi, C. C., Nwabanne, J. T., Igwegbe, C. A., Abonyi, M. N., Umembamalu, C. J., & Kamuche, T. T. G. (2024). Intelligent algorithms-aided modeling and optimization of the deturbidization of abattoir wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Journal of Environmental Management*, 353(November 2023), 120161. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120161>
- Ooi, C. H., Cheah, W. K., Sim, Y. L., Pung, S. Y., & Yeoh, F. Y. (2017). Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption. *Journal of Environmental Management*, 197, 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.083>
- Pandey, N., & Thakur, C. (2020). Study on treatment of paper mill wastewater by electrocoagulation and its sludge analysis. *Chemical Data Collections*, 27, 100390. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100390>
- Parga, J. R., Vazquez, V., & Moreno, H. (2009). Thermodynamic Studies of the Arsenic Adsorption on Iron Species Generated by Electrocoagulation. *Journal of Metallurgy*, 2009, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2009/286971>
- Periasamy, V., Elumalai, P. N. N., Talebi, S., Subramaniam, R. T., Kasi, R., Iwamoto, M., & Gnana kumar, G. (2023). Novel same-metal three electrode system for cyclic voltammetry studies. *RSC Advances*, 13(9), 5744–5752. <https://doi.org/10.1039/d3ra00457k>
- Poldrack, R. A., Huckins, G., & Varoquaux, G. (2020). Establishment of Best Practices for

- Evidence for Prediction: A Review. *JAMA Psychiatry*, 77(5), 534–540.
<https://doi.org/10.1001/jamapsychiatry.2019.3671>
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions NACE. *Houston, Tx*, 331.
- Rajaniemi, K., Tuomikoski, S., & Lassi, U. (2021). Electrocoagulation sludge valorization—a review. *Resources*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/resources10120127>
- Rimsza, J. M., & Corrales, L. R. (2012). Adsorption complexes of copper and copper oxide in the deep eutectic solvent 2:1 urea-choline chloride. *Computational and Theoretical Chemistry*, 987, 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.11.003>
- Safwat, S. M. (2020). Treatment of real printing wastewater using electrocoagulation process with titanium and zinc electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, 34(January), 101137. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101137>
- Safwat, S. M., Hamed, A., & Rozaik, E. (2019). Electrocoagulation/electroflotation of real printing wastewater using copper electrodes: A comparative study with aluminum electrodes. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54(1), 183–194. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1494744>
- Safwat, S. M., Mamdouh, M., Rozaik, E., & Abd-Elhalim, H. (2020). Performance evaluation of electrocoagulation process using aluminum and titanium electrodes for removal of urea. *Desalination and Water Treatment*, 191, 239–249. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25616>
- Safwat, S. M., & Matta, M. E. (2018). Adsorption of urea onto granular activated alumina: A comparative study with granular activated carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1699–1709. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1461644>
- Safwat, S. M., & Matta, M. E. (2020). Performance evaluation of electrocoagulation process using zinc electrodes for removal of urea. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(14), 2500–2509. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1636067>
- Servais, P. (1999). La matière organique dans les milieux naturels. *Presse de l'Ecole Nationale Des Ponts et Chaussées*, 49.
- Shaban, A., Basiouny, M. E., & AboSiada, O. A. (2023). Evaluation of Using Sequential Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Urea Removal from Synthetic and Domestic Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(11), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06743-5>
- Shaban, A., Basiouny, M. E., & AboSiada, O. A. (2024). Comparative study of the removal of urea by electrocoagulation and electrocoagulation combined with chemical coagulation in

- aqueous effluents. *Scientific Reports*, 14(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-81422-x>
- Shaker, O. A., Safwat, S. M., & Matta, M. E. (2023). Nickel removal from wastewater using electrocoagulation process with zinc electrodes under various operating conditions: performance investigation, mechanism exploration, and cost analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(10), 26650–26662. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24101-6>
- Shankar, R., Sharan, S., Varma, A. K., Mondal, P., Chand, S., Thakur, L. S., Pande, P. P., & Yadav, V. K. (2021). Sulphide Removal from Water Through Electrocoagulation: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Analysis. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 102(2), 603–621. <https://doi.org/10.1007/s40030-021-00536-x>
- Sharma, S., & Raj, N. (2018). FTIR spectroscopic characterisation of almond varieties (*Prunus dulcis*) from Himachal Pradesh (India). *Int J Curr Microbiol Appl Sci*, 7, 887–898.
- Syaichurrozi, I., Sarto, S., Sediawan, W. B., & Hidayat, M. (2021). Effect of current and initial pH on electrocoagulation in treating the distillery spent wash with very high pollutant content. *Water (Switzerland)*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/w13010011>
- Tiaiba, M. (2019). *Traitement des eaux résiduaires d ' industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu*. Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent Institut.
- Tiaiba, M., Merzouk, B., Amour, A., Mazour, M., Leclerc, J. P., & Lopicque, F. (2017). Influence of electrodes connection mode and type of current in electrocoagulation process on the removal of a textile dye. *Desalination and Water Treatment*, 73, 330–338. <https://doi.org/10.5004/DWT.2017.20502>
- Wang, H., & Gu, G. (2015). Wavelet gradient boosting regression method study in short-term load forecasting. *Smart Grid*, 5(4), 189–196.
- Weerakoon, D., Bansal, B., Padhye, L. P., Rachmani, A., James Wright, L., Silyn Roberts, G., & Baroutian, S. (2023). A critical review on current urea removal technologies from water: An approach for pollution prevention and resource recovery. *Separation and Purification Technology*, 314(February), 123652. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123652>
- Wei, X., Gao, N., Li, C., Deng, Y., Zhou, S., & Li, L. (2016). Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water. *Chemical Engineering Journal*, 285, 660–670. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.120>
- Weiss, S. F., Christensen, M. L., & Jørgensen, M. K. (2021). Mechanisms behind pH changes

- during electrocoagulation. *AIChE Journal*, 67(11). <https://doi.org/10.1002/aic.17384>
- Xu, Z., Ma, X., Liao, J., Osman, S. M., Wu, S., & Luque, R. (2022). Effects on the Physicochemical Properties of Hydrochar Originating from Deep Eutectic Solvent (Urea and ZnCl₂)-Assisted Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(13), 4258–4268. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00086>
- Xue, C., & Wilson, L. D. (2016). Kinetic study on urea uptake with chitosan based sorbent materials. *Carbohydrate Polymers*, 135, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.090>
- Yamada, H., Yoshii, K., Asahi, M., Chiku, M., & Kitazumi, Y. (2022). Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†. *Electrochemistry*, 90(10), 1–8. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082>
- Yasri, N., Hu, J., Kibria, M. G., & Roberts, E. P. L. (2020). Electrocoagulation Separation Processes [Chapter]. *ACS Symposium Series*, 1348, 167–203. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1348.ch006>
- Yilmaz, A. E., Fil, B. A., Bayar, S., & Karcioğlu Karakaş, Z. (2015). A new adsorbent for fluoride removal: The utilization of sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Global Nest Journal*, 17(1), 186–197. <https://doi.org/10.30955/gnj.001472>
- Yu, Y., Zhong, Y., Sun, W., Xie, J., Wang, M., & Guo, Z. (2023). A novel electrocoagulation process with centrifugal electrodes for wastewater treatment: Electrochemical behavior of anode and kinetics of heavy metal removal. *Chemosphere*, 310(October 2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136862>
- Zhang, X., Yang, Y., Hao Ngo, H., Guo, W., Long, T., Wang, X., Zhang, J., & Sun, F. (2022). Enhancement of urea removal from reclaimed water using thermally modified spent coffee ground biochar activated by adding peroxymonosulfate for ultrapure water production. *Bioresource Technology*, 349(February), 126850. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126850>
- Zhang, X., Yang, Y., Hao Ngo, H., Guo, W., Sun, F., Wang, X., Zhang, J., & Long, T. (2022). Urea removal in reclaimed water used for ultrapure water production by spent coffee biochar/granular activated carbon activating peroxymonosulfate and peroxydisulfate. *Bioresource Technology*, 343(September 2021), 126062. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126062>
- Zhang, Y., Chen, B., Duan, J., & Wang, F. (2025). Enhanced La (III) adsorption performance and mechanism of urea-modified dolomite composite adsorbent. *Separation and*

Purification Technology, 354, 129059.

Zongo, I., Leclerc, J. P., Maïga, H. A., Wéthé, J., & Lapique, F. (2009). Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.012>